Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

169. BAND, 4. HEFT

MIT 6 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 17. SEPTEMBER 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 169 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen Seite

Wehle, H., Eine Methode zur Bestimmung des Isopropylalkohols in Gegenwart anderer Alkohole 241

Rao, G. Jagga, and K. Bhaskara Rao, Dichrometric Determination of Mercury(I) 247

Rao, G. Gopala, Seetharamaraju Sagi and M. Suryanarayana, Potentiometric Titration of Molybdenum(V) with Ferric Alum. With 2 Figures in the Text . . . 248

Srivastava, T. N., S. P. Agarwal and R. C. Aggarwal, Use of o-Cresotic Acid as a Reagent for the Estimation of Thorium and Zirconium 254

Hoffmann, E., Mercurimetry in the Micro Quantitative Analysis of Iodides, Cyanides and Sulphides in Solution and of Hydrocyanic Acid and Hydrogen Sulphide in Gases. With 1 Figure in the Text 258

Erdey, L., I. Buzás und L. Pólos, Anwendung von Siloxen als Chemiluminescenz-Indicator in cerimetrischen und chromatometrischen Titrationen 263

Antoszewski, R., und J. S. Knypl, Eine neue chemichromatographische Methode zur Phosphatbestimmung. Mit 1 Textabbildung 269

Weiner, R., und C. Schiele, Die Abtrennung von Chromsäure mit Hilfe von Ionenaustauschern; Resistenzgrenzen 271

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Universitäts- und Bezirks-Hygieneinstitut Leipzig
(Leitung: Prof. Dr. Georg Wildführ)

Eine Methode zur Bestimmung des Isopropylalkohols in Gegenwart anderer Alkohole

Von
H. Wehle

(Eingegangen am 15. Dezember 1958)

Seit Isopropylalkohol wegen seiner relativen Ungiftigkeit in immer steigendem Maße von der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie verwendet wird, sind zahlreiche chemische Verfahren für seinen qualitativen Nachweis und seine quantitative Bestimmung entwickelt worden, zumal im Hinblick auf seine Mischung mit dem teuren Äthylalkohol.

Der qualitative Nachweis des Isopropanols gründet sich entweder auf seine leichte Oxydierbarkeit zu Aceton (das mit Nitroprussidnatrium[10] oder als Hydrazon[17] erkannt wird), oder auf die charakteristischen Färbungen, die mit konz. Schwefelsäure und aliphatischen[8] oder aromatischen Aldehyden[1,10,15] entstehen. Bei der quantitativen Isopropanolbestimmung erfolgt ausnahmslos Oxydation zu Aceton und zwar meist in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure[4,11] oder Kaliumdichromat[2,5,12,16] als Oxydationsmittel. Hierbei wird entweder das entstandene Aceton bestimmt oder der nicht zur Oxydation verbrauchte Anteil des Dichromats jodometrisch gemessen.

Da Äthanol bei diesen Methoden gleichfalls oxydiert wird, wobei Aldehyd oder Essigsäure entstehen, ziehen z. B. Strache u. Martienssen[16] die Dichte der Alkohole heran, um den Gehalt an Äthyl- und Isopropylalkohol rechnerisch zu ermitteln.

Uns interessierte die Anwendbarkeit von Brom als Oxydationsmittel zur Nebeneinanderbestimmung von Isopropanol und Äthanol. In der Literatur finden sich nur zwei Stellen, in denen das verschiedene Verhalten einzelner Alkohole gegen Brom zur Unterscheidung herangezogen wird. Denigès[3] benutzt zum Nachweis von Äthanol in Methanol die Beobachtung, daß bei der Behandlung mit Bromwasser in der Hitze Methanol nur Spuren von Formaldehyd bildet, während Äthanol reichliche Mengen Acetaldehyd liefert. Métra u. Mitarb.[9] erhitzen mit Bromwasser am Rückflußkühler bis zur Entfärbung, zerstören die gebildeten Aldehyde mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung und bestimmen dann das unverändert gebliebene Aceton colorimetrisch.

Brom in alkalischer Lösung oxydiert alle Alkohole rasch und weitgehend und ist deshalb zur Unterscheidung ungeeignet. Aber auch die tiefbraune Lösung von Brom in konz. Schwefelsäure wird nach unseren Versuchen außer durch Isopropanol auch durch Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol mehr oder weniger schnell entfärbt. Die Lösung kann also ebenfalls nicht zur Unterscheidung der Alkohole herangezogen werden.

Dagegen behalten die Bromlösungen in konz. Salzsäure, konz. Phosphorsäure oder in gesättigten Lösungen von Kalium- oder Natriumhydrogensulfat auch nach Zusatz von Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol lange Zeit ihre Farbe bei. Nur Isopropanol (oder Aceton) bewirkt Entfärbung; gleichzeitig macht sich der stechende Geruch von Monobromaceton[6] bemerkbar, unter Umständen bildet sich ein Niederschlag von weißem, geruchlosem Pentabromaceton[13].

Zur quantitativen (maßanalytischen) Bestimmung von Isopropanol neben den anderen Alkoholen ist die Umsetzung mit Brom nicht ohne weiteres anwendbar. Der Bromverbrauch steigt nämlich mit der Höhe der Temperatur und der Dauer der Entwicklung zu hohen Beträgen an, ohne daß eine Proportionalität zwischen Isopropanolmenge und Bromverbrauch erreicht wird. Offenbar wird Isopropanol zunächst, wie bereits angegeben, zu Aceton oxydiert. Aus diesem entstehen dann mit weiterem Brom die verschiedenen Bromierungsprodukte des Acetons[13,14]. Nur für die erste Reaktion, die Oxydation, kann ein stöchiometrischer Verlauf entsprechend der Gleichung: $CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_3 + Br_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 + 2\,HBr$ erwartet werden. Die Bromierungsreaktionen verlaufen unvollständig, der Bromverbrauch ist schlecht reproduzierbar. Wir haben also versucht, ein maßanalytisches Bestimmungsverfahren für Isopropanol auf Grund der Oxydationsreaktion zu entwickeln. Dazu ist es erforderlich, diejenige Brommenge zu ermitteln, die ausschließlich zur Oxydation, aber nicht zur Bromierung benötigt wird. Dies gelingt mit Hilfe eines Verfahrens, das Kometiani[7] für die jodometrische Bestimmung des aus Citronensäure gebildeten Pentabromacetons angegeben hat. Das Verfahren beruht darauf, daß man die mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Pentabromaceton fast auf 100 °C erhitzt, mit Natriumjodid versetzt und das frei gewordene Jod mit Thiosulfatlösung titriert.

Nach unseren Versuchen gelingt es auf diese Art tatsächlich, das gesamte an Aceton gebundene Brom zu erfassen. Im Ganzen verfahren wir so, daß wir die zu untersuchende Isopropanollösung in phosphorsaurer Lösung mit einer gemessenen überschüssigen Menge Bromlösung versetzen, nach einstündigem Stehen bei 40 °C Kaliumjodidlösung zugeben, auf 90 °C erhitzen und nach dem Abkühlen mit Thiosulfatlösung titrieren. Der aus der Differenz zwischen Bromzusatz und Thiosulfatmenge berechnete Bromverbrauch entspricht in reinen Isopropanollösungen 97—98% des theoretischen Wertes. Beimengungen von Aceton stören

nicht, Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol beeinträchtigen die Genauigkeit erst dann, wenn der Gehalt an Isopropylalkohol unter 4—5% liegt.

Bei der Anwendung der Methode zur Untersuchung kosmetischer Artikel können vorhandene labile organische Stoffe (Thymol, Menthol, ätherische Öle usw.) stören. Die Störungen lassen sich nach unseren Versuchen vermeiden, wenn man zunächst mit Pentan extrahiert.

Versuchsteil

Qualitative Versuche. In Kölbchen mit eingeschliffenem Glasstopfen wurden 5 ml 0,1 n KBr-$KBrO_3$-Lösung mit 5 oder mehr Milliliter einer 0,2%igen wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen Alkohols oder von Aceton gemischt. Nach Zugabe von 10 ml Phosphorsäure (D 1,70) wurden die Kölbchen sofort verschlossen, vorsichtig umgeschwenkt und 6 Std bei Zimmertemperatur (20° C) belassen. Ein Blindversuch wurde in gleicher Weise mit dest. Wasser angesetzt.

Bei Anwesenheit von 0,01 g Isopropylalkohol wurde ein gegen den Blindversuch merkliches Hellerwerden der gelben Lösung beobachtet, bei 0,02 g Isopropanol wurde die Lösung fast und bei 0,03 g völlig farblos. Aceton entfärbte bei einer Einwaage von 0,01 g fast und bei einer solchen von 0,02 g völlig. Mit Methyl-, Äthyl- oder Propylalkohol versetzte Lösungen veränderten ihren Farbton nicht und blieben völlig klar.

Schon bei den Ansätzen mit 5 ml Aceton- oder Isopropanollösung bildete sich allmählich ein weißer Niederschlag und es trat ein stechender, die Augenschleimhaut empfindlich reizender Geruch auf.

Quantitative Bestimmungen

Rücktitration des freien Broms

In Kölbchen mit eingeschliffenem Glasstopfen wurden 25 ml 0,1 n KBr-$KBrO_3$-Lösung mit 5,10 oder 15 ml einer 0,2%igen Lösung eines wasserlöslichen Alkohols oder von Aceton gemischt. Nach Zugabe von 10 ml Phosphorsäure (D 1,70) oder 10 ml konz. Salzsäure (D 1,19) oder 50 ml einer gesätt. wäßrigen Lösung von Natrium- bzw. Kaliumhydrogensulfat wurden die Kölbchen sofort verschlossen, vorsichtig geschwenkt und verschieden lange Zeit bei Zimmertemperatur (20° C) belassen. Dann wurden 10 ml 20%ige Kaliumjodidlösung zugegeben und nach 5 min wurde das freigewordene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung unter Stärkezusatz titriert. Ein Blindversuch wurde in gleicher Weise behandelt. — Die Differenz zwischen Blindwert und Titrationsergebnis bei den einzelnen Versuchen ergibt den Bromverbrauch bei den Reaktionen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Man erkennt, daß der Bromverbrauch mit der Dauer der Einwirkung steigt, ohne daß eine proportionale Zunahme innerhalb von 48 Std festzustellen ist. Bei den Titrationen sind die Endpunkte nur ungenau festzustellen, da die blauen Lösungen gegen Ende ganz allmählich entfärbt werden und nach kurzer Zeit wieder nachbläuen. Dies ist auf die langsame Umsetzung der bromierten Acetonprodukte mit der KJ-Lösung zurückzuführen. Nach mehr als 24stündiger Reaktionsdauer haben die Ansätze den stechenden Geruch von Monobromaceton verloren.

Steigert man die Temperatur während der Einwirkung des Broms, so kann die Versuchsdauer abgekürzt werden. Am Charakter der Reaktionen ändert sich nichts.

Tabelle 1. *Verbrauch an 0,1 n Bromatlösung (Milliliter) nach Abzug der Blindwerte*

Säurezusatz:		10 ml Phosphorsäure (D 1,70)				50 ml gesätt. $NaHSO_4$- oder $KHSO_4$-Lösung		10 ml konz. Salzsäure (D 1,19)
Reaktionsdauer (Std):		1	6	24	48	24	48	48
Methylalkohol	0,01 g	0	0	0	0	0	—	0
	0,02 g	0	0	0	0	0	—	0
	0,03 g	0	0	0	0	0	—	0
Äthylalkohol	0,01 g	0	0	0,15	0,15	0	—	0
	0,02 g	0	0,10	0,20	0,20	0	—	0
	0,03 g	0	0,10	0,20	0,20	0	—	0
Propylalkohol	0,01 g	0	0	0	0	0	—	0
	0,02 g	0	0	0,10	0,10	0	—	0
	0,03 g	0	0	0,20	0,20	0	—	0
Isopropylalkohol	0,01 g	0,15	2,50	6,60	10,25	3,20	5,20	3,90
	0,02 g	0,20	4,80	12,50	17,05	6,40	9,60	6,30
	0,03 g	0,40	7,10	18,80	20,00	10,60	10,70	11,50
Aceton	0,01 g	0,10	1,10	4,60	7,45	0,70	0,90	6,25
	0,02 g	0,20	1,45	7,60	13,35	1,30	1,70	9,35
	0,03 g	0,30	2,40	12,85	14,70	3,00	4,20	12,40

Rücktitration des freien und an Aceton gebundenen Broms

Arbeitsvorschrift für die Isopropanolbestimmung. In Glaskölbchen von 250 ml Inhalt mit Schliffstopfen werden 25 ml 0,1 n KBr-$KBrO_3$-Lösung mit 5—15 ml der etwa 0,2—0,3%igen Lösung des zu untersuchenden Alkohols gemischt. Nach Zugabe von 10 ml Phosphorsäure (D 1,70) werden die Kölbchen sofort verschlossen, vorsichtig geschwenkt und 1 Std in ein Wasserbad von 40° C gestellt. Nach Ablauf dieser Zeit werden sie unter der Wasserleitung unter vorsichtigem Schwenken gekühlt, um das Inlösunggehen der Bromdämpfe zu erleichtern. Dann wird schnell mit 10 ml einer 20%igen KJ-Lösung versetzt und gut verschlossen 15 min lang in einem Wasserbad von 90° C belassen. Anschließend wird wiederum abgekühlt und mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung titriert, indem gegen Ende der Titration Stärkelösung als Indicator zugesetzt wird.

Ein Blindversuch mit der gleichen Menge dest. Wasser ohne Alkoholzusatz wird in derselben Weise behandelt. 1 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung entspricht 0,0030045 g Isopropanol.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt, die mit Lösungen der reinen Alkohole ausgeführt worden sind.

Man erkennt, daß die Analysenergebnisse in reinen Isopropanollösungen um etwa 2—3% zu niedrig sind, während größere Mengen von Äthanol, Propanol oder Aceton die Anwesenheit von 1—2% Isopropanol vortäuschen können.

Tabelle 2. *2 ml eines wasserlöslichen Alkohols oder 2 ml Aceton wurden in 1000 ml dest. Wasser gelöst und davon 5, 10 und 15 ml wie oben beschrieben behandelt*
Der Isopropylalkohol besaß eine Dichte von 0,7705 bei 20° C

Einwaage		Verbrauch an 0,1 n Thiosulfatlösung ml	Differenz ml	Gehalt theor. mg	Gehalt gefunden mg	%
Blindversuch		24,95	—	—	—	—
Methylalkohol	0,01 ml	24,95	0	0	0	0
	0,02 ml	24,95	0	0	0	0
	0,03 ml	24,95	0	0	0	0
Äthylalkohol	0,01 ml	24,95	0	0	0	0
	0,02 ml	24,85	0,10	0	0,30	1,9
	0,03 ml	24,80	0,15	0	0,45	1,9
Propylalkohol	0,01 ml	24,95	0	0	0	0
	0,02 ml	24,95	0	0	0	0
	0,03 ml	24,85	0,10	0	0,30	1,3
Isopropylalkohol	0,01 ml	22,45	2,50	7,71	7,51	97,6
	0,02 ml	19,90	5,05	15,42	15,17	98,6
	0,03 ml	17,42	7,53	23,12	22,62	97,9
Aceton	0,01 ml	24,95	0	0	0	0
	0,02 ml	24,90	0,05	0	0,15	0,94
	0,03 ml	24,80	0,15	0	0,45	1,9

Tabelle 3. *Isopropanolbestimmung in Gemischen mit Methyl-, Äthyl-Propylalkohol und Aceton*

Lösungsmittelgemisch		Verbraucht 0,1 n $KBrO_3$-Lösung	Also gefunden Vol-% Isopropanol	
Isopropanolgehalt Vol-%	Zur Analyse angewendet ml	ml	Einzelwerte	Mittel
5	0,01	0,20	7,8	7,2
	0,02	0,35	6,8	
	0,03	0,55	7,1	
10	0,01	0,30	11,7	10,8
	0,02	0,50	9,7	
	0,03	0,85	11,0	
50	0,01	1,30	50,7	50,6
	0,02	2,55	49,7	
	0,03	4,05	52,6	

Tab. 3 enthält die Ergebnisse von Versuchen, die mit Gemischen der verschiedenen Alkohole und von Aceton ausgeführt worden sind.

Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol und Aceton wurden zu gleichen Raumteilen gemischt. Diesen Lösungsmittelgemischen wurde Isopropylalkohol derart zugesetzt, daß der Anteil an diesem 5,10 bzw. 50 Vol-% betrug. 2 ml dieses Gemisches wurden

mit Wasser auf 1 l verdünnt. Zur Analyse kamen 5,10 und 15 ml der Verdünnung, die also 0,01; 0,02 bzw. 0,03 ml des ursprünglichen Gemisches enthielten.

Aus Tab. 3 ist zu entnehmen, daß die gefundenen Mittelwerte aus je drei Bestimmungen mit den Sollwerten bei Isopropanolgehalten von 10 oder 50% recht gut übereinstimmen. Bei einem Isopropanolgehalt von 5% sind die Ergebnisse zu hoch.

Isopropanolbestimmung in kosmetischen Präparaten

Von der zu untersuchenden Flüssigkeit wurden 10 ml in ein 25 ml-Pyknometer destilliert. Nach dem Auffüllen mit Wasser wurde das spez. Gewicht bestimmt, aus dem sich der „scheinbare Alkoholgehalt" ergab. Nun wurde das Destillat unter 3maligem Nachspülen mit je 5 ml dest. Wasser in einen Scheidetrichter gebracht und mit 5 ml Pentan ausgeschüttelt. Nach erfolgter Trennung der beiden Schichten wurde die untere wäßrige Schicht in ein 50 ml-Pyknometer abgelassen, aus dem spez. Gewicht bei 15° C wurde nach der Tabelle von Windisch der Alkoholgehalt als Äthylalkohol bestimmt. Dieses Destillat nach Hefelmann wurde nunmehr derart verdünnt, daß sich eine 0,1—0,3%ige Lösung ergab, in der die Isopropanolbestimmung wie oben beschrieben erfolgte.

Bei Anwendung von 5, 10, 15 ml der verdünnten Lösungen wurden folgende Resultate erhalten:

Tabelle 4

Probe	Isopropylalkoholgehalt, Vol-%	
	Laut Angabe	Gefunden
Gesichtswasser	40	41,1; 40,4; 40,30; Mittel 40,6
Haarwasser	50	51,7; 50,2; 51,2; Mittel 51,0
Rasierwasser	45	46,4; 44,5; 45,9; Mittel 45,6

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben, durch das Isopropanolgehalte mit relativen Fehlern von 2—3% festgestellt werden können. Das Verfahren beruht darauf, daß Isopropanol durch überschüssiges Brom in phosphorsaurer Lösung zu Aceton oxydiert und durch Rücktitration des unverbrauchten und an das Aceton angelagerten Broms bestimmt wird. Methyl-, Äthyl-, Propylalkohol und Aceton stören nur dann merklich, wenn sie in Mengen über 95% in der Probe vorhanden sind. Das Verfahren kann zur Untersuchung kosmetischer Präparate dienen.

Literatur

[1] Bodendorf, K.: Z. Unters. Lebensmittel **59**, 616 (1930); vgl. diese Z. **85**, 478 (1931). — [2] Cassar, H.: Ind. Engng. Chem., ind. Edit. **19**, 1061 (1927). — [3] Denigès, G.: Bull. Soc. chim. France **7**, 951 (1910); vgl. auch diese Z. **51**, 313 (1912). — [4] Guinot, H.: Z. Unters. Lebensmittel **62**, 330 (1931). — [5] Henville, O.: Analyst **53**, 416 (1928). — [6] Hückel, W.: Lehrbuch der organischen Chemie, 5. Aufl., Leipzig 1954. — [7] Kometiani, P. A.: diese Z. **86**, 359 (1931). — [8] Leffmann, H., u. Ch. C. Pines: Amer. J. Pharmacy Sci. support. publ. Health **102**, 39 (1930); vgl.

diese Z. **92**, 44 (1933). — [9] MÉTRA, M., L. LESAGE u. F. DESCATOIRE: C. R. Acad. Sci. (Paris) **206**, 1026 (1938); vgl. Z. Unters. Lebensmittel **78**, 257 (1939). — [10] NOETZEL, O., u. G. REIF: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **72**, 345 (1931). — [11] NOETZEL, O.: Z. Unters. Lebensmittel **53**, 388 (1927); vgl. diese Z. **85**, 477 (1931). — [12] RAE, J.: Pharmac. J. 1926; vgl. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **69**, 590 (1928). — [13] REICHARD, O.: Z. Unters. Lebensmittel **68**, 138 (1934). — [14] STAHRE, L.: diese Z. **36**, 195 (1897). — [15] REIF, G.: Z. Unters. Lebensmittel **55**, 204 (1928); **57**, 277 (1929); **60**, 243 (1930); vgl. diese Z. **77**, 73 (1929); **85**, 479 (1931). — [16] STRACHE, E., u. E. MARTIENSSEN: Z. Unters. Lebensmittel **104**, 339 (1956). — [17] WEISS, F.: Z. Unters. Lebensmittel **57**, 45 (1929).

HANNS WEHLE, Leipzig N 22, Rudi-Opitzstraße 20/I

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Dichrometric Determination of Mercury(I)

By

G. JAGGA RAO and K. BHASKARA RAO

(Received March 6, 1959)

The use of potassium dichromate for the estimation of mercury does not appear to have been investigated so far. In view of the fact that potassium dichromate is a convenient primary standard, the authors have undertaken the present investigation.

Preliminary experiments have shown that the reaction between potassium dichromate and mercury(I) in sulphuric acid medium proceeds only slowly. In hydrochloric acid medium the reaction is found to be more rapid. Nevertheless, it is not rapid enough to serve as the basis of a direct titration. Hence, recourse is taken to the use of the catalysts. Of the several catalysts investigated, iodine monochloride has been found to be very effective. The reaction speed has been found to increase with the increasing concentration of the catalyst and hydrochloric acid. When the hydrochloric acid concentration is above 7 N, the oxidation of mercury(I) by dichromate, in the presence of iodine monochloride catalyst, proceeds so rapidly that the reaction can be used as the basis of a direct titration. But under these conditions the usual redox indicators of dichrometry, diphenyl benzidine and N-phenyl anthranilic acid, fail to function properly. Hence, the titration is carried out to the iodine monochloride end point. The procedure adopted is as follows:

An aliquot volume of mercurous nitrate solution is pipetted out into a 250 ml iodine flask followed by the addition of sufficient amount of concentrated hydrochloric acid to keep the overall acidity at about 8 N, 5 ml of 0.02 M iodine monochloride and water to make up to 50 ml. The flask is cooled to the room temperature, 5 ml of carbon tetrachloride are added and then titrated with a standard solution of potassium dichromate. The precipitate of mercurous chloride gradually gets dissolved during the titration. At the end point the solution becomes clear and the purple colour of the organic layer disappears. To get an accurate end point by this procedure, the hydrochloric acid concentration should be at leat 7.5 N near the end point. Vigorous shaking towards the end point is also necessary. The results are satisfactory as can be seen from the Table.

Table. *Dichrometric Determination of Mercury(I)*

Amount of mercury(I) taken in millimoles (iodate method)	Amount of mercury(I) found in millimoles (dichrometric method)
0.1063	0.1061
0.2130	0.2134
0.3185	0.3182
0.4252	0.4243
0.5241	0.5249
0.6085	0.6070

Summary

A dichrometric procedure has been reported for the direct titration of mercury(I) to an iodine monochloride end point. The concentration of hydrochloric acid must be at least 7.5 N at the end point.

Dr. K. Bhaskara Rao, M. Sc., D. Sc. Scientific Officer, Test Laboratory, Hindustan Aircraft(P) Ltd., Bangalore, India

---

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Potentiometric Titration of Molybdenum(V) with Ferric Alum

By

G. Gopala Rao, Seetharamaraju Sagi and M. Suryanarayana

With 2 Figures in the Text

(Received March 12, 1959)

In this communication, we are presenting the results of our investigations on the titration of molybdenum(V) with a standard ferric alum solution, using a potentiometric end point.

We have carried out a preliminary spectrophotometric study of the reaction between iron(III) and molybdenum(V). Using a Hilger Uvispek spectrophotometer with a 1.0 cm cell, the absorption spectra of Fe^{II}, Fe^{III}, Mo^{V} and Mo^{VI} have been mapped at a concentration of

0.001 molar of the metal ion in 2.0 molar hydrochloric acid. Iron(II) in the solution is prepared from A. R. ferrous ammonium sulphate and iron(III) from ferric ammonium sulphate. Molybdenum(VI) solution is prepared from ammonium molybdate, and molybdenum(V) obtained by reduction of the molybdenum (VI) solution in a mercury reductor. All the salts used were of the analytical reagent quality. The absorption curves are shown in Figure 1.

It is seen from the absorption curves that ferric alum shows very high absorption at 3350 Å, while molybdenum(V) has little absorption at this wavelength. Molybdenum(V) shows strong absorption at 2950 Å while ferric alum has a much lower absorption at this wavelength.

It will also be seen from the curves that molybdenum(VI) and iron(II) show very little absorption in these regions. Hence, it is possible to follow the progress of the reaction between molybdenum(V) and iron(III) with a spectrophotometer, by measuring the absorption of the reaction mixture at these wavelengths from time to time. Two reaction mixtures of the following composition have been prepared.

I. $Fe^{III} : Mo^{V} = 1.2 : 1.0$
II. $Fe^{III} : Mo^{V} = 1.0 : 1.2$.

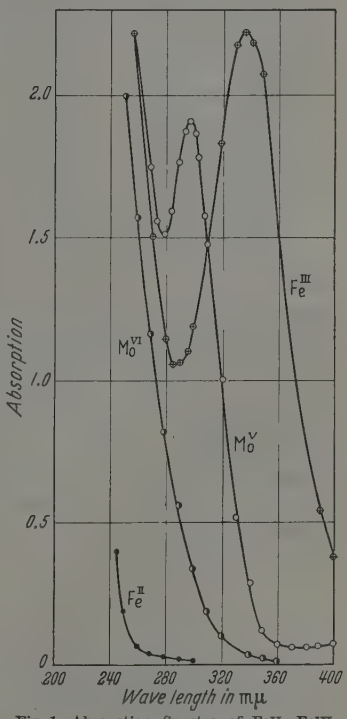


Fig. 1. Absorption Spectra of Fe^{II}, Fe^{III}, Mo^{V} and Mo^{VI}

The optical densities of these mixtures have been measured at 3350 Å and 2950 Å respectivaly at different intervals of time when kept at the room temperature (about 28 °C). The results are given in the Table 1.

The results of Table 1 show that the absorption of the reaction mixture decreases at both the wavelengths. Thus, there is a decrease in the concentration of both Fe^{III} and Mo^{V} with time. This is obviously due to chemical reaction taking place between iron(III) and molybdenum(V). The absorption reaches a constant value about four hours after mixing the reactants.

Table 1. *Spectrophotometric Study of the Progress of the Reaction between Iron(III) and Molybdenum(V)*

Time in minutes	Optical density		Time in minutes	Optical density	
	at 3350 Å for (mixture I)	at 2950 Å for (mixture II)		at 3350 Å for (mixture I)	at 2950 Å for (mixture II)
12	0.788	0.970	160	0.255	0.305
20	0.695	0.808	180	0.250	0.293
40	0.470	0.600	200	0.245	0.285
60	0.413	0.455	220	0.240	0.280
90	0.328	0.378	230	0.240	0.278
120	0.290	0.335	240	0.240	0.278
140	0.273	0.315			

Potentiometric Titration of Molybdenum(V)

Thus, our spectrophotometric studies on the reaction between ferric alum and molybdenum(V) show that the reaction proceeds with a measurable speed at the room temperature (28 °C), even when the concentration of the solutions are of the order of 10^{-3} N. We have also found that the speed of the reaction is considerably increased by increasing the concentration of the reactants and by raising the temperature. Hence, we have investigated the possibility of titrating molybdenum(V) with ferric alum solution at 98—100 °C. Potassium thiocyanate cannot be employed as an indicator for this titration, since both ferric iron as well as quinquivalent molybdenum form intensely coloured complexes of nearly the same colour. Hence, we have studied the titration with a potentiometric end point.

Stability of Molybdenum(V) Solutions at 95—98 °C

Furman and Murray[2] studied the stability of quinquivalent molybdenum solutions at the room temperature. Since the potentiometric titration of molybdenum(V) with ferric alum is to be conducted at 98—100 °C, we have made experiments to ascertain the stability of molybdenum(V) solutions in this temperature range.

5.0 ml of molybdenum(V) solution are taken in a 100 ml pyrex conical flask and diluted to 30 ml after adding sufficient hydrochloric acid to keep the overall acidity at 3 N. The solution is heated in a boiling water bath for a known interval, cooled and titrated with sodium vanadate solution using diphenylbenzidine as indicator as described by Gopala Rao and Suryanarayana[3]. The results are given in Table 2.

It is clear from the results in Table 2 that molybdenum(V) is unstable at 98—100 °C even in a medium which is 3 N in hydrochloric acid. The instability is obviously due to aereal oxidation. Hence, the stability has been studied in an atmosphere of carbon dioxide. The results in Table 3 show that molybdenum(V) is stable at 98—100 °C in a carbon dioxide atmosphere.

Similar results were obtained when the hydrochloric acid concentration was kept at 0.5 N or 1.0 N during the period of heating.

In view of these findings we have carried out the potentiometric titration of molybdenum (V) in an atmosphere of carbon dioxide.

Table 2. *Stability of Molybdenum(V) Solution at 98—100° C*

Millimoles of molybdenum(V) taken = 0.1270

Period of heating min	Millimoles of molybdenum(V) found
10	0.1245
20	0.1232
30	0.1207

Table 3. *Stability of Molybdenum(V) at 98—100° C in an Atmosphere of Carbon dioxide*

Millimoles of molybdenum(V) taken = 0.1270

Period of heating min	Millimoles of molybdenum (V) found
10	0.1267
20	0.1272
30	0.1272

Titration at 98—100° C

The molybdenum(V) solution is heated on an electric hot plate and the solution stirred by an electromagnet during the titration with the ferric alum solution. A bright platinum wire is used as the indicator electrode and a saturated calomel electrode as the reference electrode.

The results of titrations at varying hydrochloric acid concentration are represented graphically in Fig. 2. About 0.05M solutions of molybdenum(V) and iron (III) were employed in these titrations. It is evident from the curves that the electrometric titrations of molybdenum(V) with iron(III) is possible in solutions which are 0.5 N and 1.0 N with respect to hydrochloric acid. At the higher concentrations of hydrochloric acid, there is no steep jump in potential at the end point. In titrations carried out in 0.5 N hydrochloric acid, the potential jump is about 50 mv per 0.1 ml of the 0.05 molar ferric alum; when the hydrochloric acid concentration is increased to 1.0 N, the potential jump is about 30 mv per 0.1 ml of the iron(III)

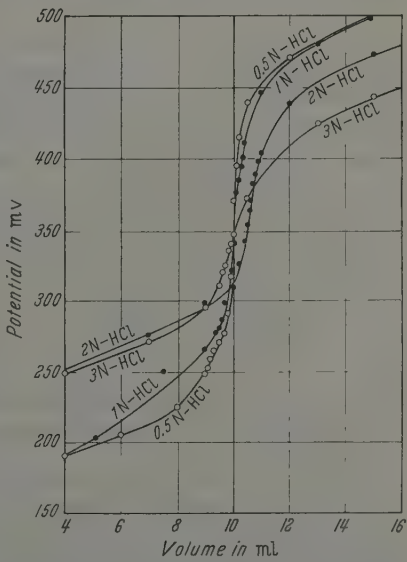


Fig. 2. Titration of Molybdenum(V) with Ferric Alum Solution at Varying Hydrochloric Acid Concentration

solution. In titrations with decinormal solutions in 0.5 N hydrochloric acid we observed that the potential jump at the equivalence point is about 90 mv per 0.1 ml. Tourky, Farah and El Shamy[4] made somewhat similar observations during the electrometric titration of ferric chloride with molybdenum (V) in hydrochloric acid solution. The potential jump at the equivalence point was found to decrease from 35 mv to 9 mv as the hydrochloric acid concentration was altered from 0.1 to 2.0 N.

Table 4

Titration of Molybdenum(V) with Ferric alum in 0.5 N HCl in CO_2 Atmosphere

Volume of Fe^{III} solution added in milliliters	Potential in mv. referred to sat. calomel electrode	Remarks
		Potential
0.0	143	not steady
0.5	153	
1.5	172	
4.0	190	
6.0	206	
8.0	225	
9.0	250	
9.1	253	solution acquires pale blue colour
9.2	256	pale blue colour persists
9.3	265	pale blue colour persists
9.7	278	pale blue colour persists
9.8	292	pale blue colour persists
9.9	311	
10.0	370	blue colour disappears; yellow colour appears
10.1	393	
10.2	415	
10.5	440	
11.0	458	
12.0	411	

No inflections were observed in 4 N and 8 N hydrochloric acid solutions. The data obtained in a typical titration in 0.5 N hydrochloric acid is given in Table 4.

In the above titrations, the authors have noticed that the attainment of the constant potential is sluggish in the early stages of the titration. But as soon as some ferric alum solution is added (about 0.5 ml) the potentials easily attain constant values within two minutes for each subsequent addition. The authors' observation is in confirmation of the statement of Fisher and Lyubimtesev[1], who noticed a similar behaviour in the estimation of molybdenum (VI) with stannous chloride with a potentiometric end point. They added a little Mohr's salt to their titration

mixture to facilitate rapid establishment of the potential. We have noticed that during titration of molybdenum(V) with ferric alum in 0.5 N and 1.0 N hydrochloric acid, the solution acquires a light blue colour when about 90—95% of the equivalent of ferric iron has been added. But the blue colour disappears at the end point. The blue colour is obviously due to the formation of molybdenum blue by the interaction of molybdenum(V) and molybdenum(VI) which is known to occur at low acidities.

Table 5
Determination of Molybdenum(V) by Titration with Ferric alum

Amount of molybdenum(V) taken (in millimoles)	Amount of molybdenum(V) found (in millimoles)
0.286	0.286
0.429	0.430
0.500	0.502
0.571	0.569
0.642	0.640

A large number of titrations of molybdenum(V) were carried out by the authors at 95—100 °C in a carbon dioxide atmosphere in solutions which are 0.5 N with respect to hydrochloric acid. Table 5 gives some typical results obtained by the authors. The error of determination is $\pm 0.3\%$.

Summary

The potentiometric titration of molybdenum(V) with ferric alum has now been investigated. The results show that the potentiometric titration of molybdenum(V) is possible at 98—100 °C in a carbon dioxide or other inert gas atmosphere in a medium which is 0.5 to 1.0 N in hydrochloric acid. At higher concentrations of hydrochloric acid, there is no steep jump in potential at the end point. In titrations carried out in 0.5 N hydrochloric acid, the potential jump is about 50 mv per 0.1 ml of 0.05 M ferric alum; when the hydrochloric acid concentration is increased to 1.0 N, the potential jump is about 30 mv per 0.1 ml of 0.05 molar ferric alum solution; in titrations with decinormal solutions of the reactants in 0.5 N hydrochloric acid, the potential jump at end point is about 90 mv per 0.1 ml of iron (III) solution

One of us, Dr. M. Suryanarayana, desires to thank the Ministry of Education Govt. of India for the award of research scholarship.

References

[1] Fisher, F. K., and V. I. Ljubimtsev: Učenje Zapiski Saratov Gosudarstw. Univ. N. G. Černyševskogo, Chim. **5**, no 4, 119 (1940); cf. C.A. **35**, 6895 (1941). — [2] Furman, N. H., and W. M. Murray: J. Amer. chem. Soc. **58**, 1689 (1936); cf. Z. Chem. **111**, 419 (1937/38). — [3] Rao, G. Gopala, and M. Suryanarayana: Z. analyt. Chem. **168**, 177 (1959). — [4] Tourky, A. R., M. Y. Farah and H. K. El Shamy: Analyst **73**, 208 (1948).

Prof. G. Gopala Rao, D. Sc., Head of the Chemistry Department.
Andhra University, Waltair, India

Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow, India

Use of o-Cresotic Acid as a Reagent for the Estimation of Thorium and Zirconium

By

T. N. Srivastava, S. P. Agarwal and R. C. Aggarwal

(Received March 24, 1959)

Introduction

Considerable work has been done on the use of organic compounds as analytical reagents for the estimation of thorium and zirconium. Among these special mention may be made of some phenolic acids in which the hydroxy and carboxylic groups occupy ortho positions. Thus, Kolb and Ahrle[6] employed salicylic acid the simplest phenolic acid for the estimation of thorium and Sastry and Rao[7] made use of it in the estimation of zirconium. Later, Datta and Coworkers[1] used this acid and its nitro, bromo, amino and acetyl derivatives for the estimation of thorium and zirconium. The above workers besides using salicylic acid and its derivatives, employed a number of other phenolic acids like resorcylic[2] 1-hydroxy-2-napthoic[3,4], 2-hydroxy-3 napthoic[3] and their derivatives for the quantitative estimation of these elements. They found that the compounds formed by the above reagents with thorium and zirconium to be unsuitable for direct weighing and had to be ignited to the oxide for weighing.

Surprisingly, o-cresotic acid, another simpler derivative of salicylic acid has not received the same amount of attention. Desmukh[5] has reported the use of the above acid for the estimation of thorium as ThO_2 but he has not given any data to substantiate his claim. Prakash and Tripathi[8] have carried out some physico-chemical measurements to study the nature of the compounds formed by this acid with Cu^{2+}, Be, Fe^{3+}, UO_2^{2+} and Al^{3+}ions.

In the present investigation the acid has been used for the gravimetric estimation of thorium and zirconium and an attempt has been made to find out the nature of the compounds formed by physico-chemical methods.

Experimental

In these estimations stock solutions of B. D. H. (A. R.) grade thorium nitrate and zirconyl chloride were prepared and standardized by the oxalate and mandelate methods respectively. Pure o-cresotic acid was converted to its sodium salt by treating a suspension of this in water with a calculated amount of sodium bicarbonate. The resulting solution was evaporated to dryness on the water-bath and

then recrystallized from alcohol. A 2% aqueous solution of sodium cresotate prepared as above has been employed as a precipitating agent for the estimation of thorium and zirconium.

In all the estimations of thorium and zirconium carried out, aliquot quantities of thorium nitrate or zirconyl chloride solutions were neutralized with dilute ammonium hydroxide using congo red as indicator. Requisite quantities of sodium acetate-acetic acid buffer were then mixed to obtain the desired p_H. 1 ml of 2% ammonium acetate solution was added to get a readily filterable precipitate. A voluminous white precipitate obtained, was digested for about 15 min on the water-bath, filtered hot, washed several times with hot water, dried, ignited and weighed as ThO_2 or ZrO_2. In the case of thorium it was found that the precipitate can also be filtered through sintered crucible, dried at 105—110° C and weighed as $ThC_8H_{14}O_8$. The fact that the precipitate can be directly weighed constitutes a distinct improvement over the existing methods for the estimation of thorium. In all the methods hitherto known the precipitate has to be invariably ignited to ThO_2 for weighing. The factors which have a bearing on the estimation of these elements have been investigated and the result obtained are summarized under various headings.

Effect of p_H

From the data in Table 1 it is evident that thorium and zirconium can be quantitatively estimated with the reagent between the p_H range

Table 1. ThO_2 taken = 0.1240 g ZrO_2 taken = 0.1237 g

p_H of solution	3.00	3.61	3.72	4.27	4.8	5.2
g ThO_2 found	0.0948	0.1200	0.1228	0.1241	0.1250	0.1242
g ZrO_2 found	0.0770	0.0900	0.1226	0.1234	0.1230	0.1236

Table 2. p_H 4.27

g ThO_2 taken	0.1240	0.0620	0.0310	0.0124	0.00124
g ThO_2 found	0.1241	0.0623	0.032	0.0123	0.0013
g ZrO_2 taken	0.1237	0.06185	0.0309	0.01237	0.00123
g ZrO_2 found	0.1234	0.06164	0.0310	0.01220	0.00140

3.72—5.2. At lower p_H precipitation appears to be incomplete. The results are also found to be satisfactory when a hot aqueous solution of cresotic acid is employed instead of sodium cresotate as a precipitating agent.

Sensitivity of the Reagent

The minimum quantity of thorium and zirconium that can be estimated accurately is about 10 mg as shown in the Table 2.

Effect of Foreign Ions

The estimations have been carried out in presence of a number of foreign ions taken nearly in equivalent amounts and the effect produced by these are given in the Table 3 (p. 256).

From the data given in Table 3 it is evident that in the presence of ions marked with astriks (UO_2^{++}, Fe^{3+} and Cr^{3+}) the results are high, presumably due to the marked adsorbtion of these ions by the precipitates. The values given in the parantheses show that satisfactory results are obtained even in these cases by carrying on double precipitation.

Separation from Ti^{4+} and Ce^{4+}

Ceric salts give a dark brown precipitate with the reagent which is not quantitative and, hence, cause an interference in the estimation of thorium as well as zirconium. The difficulty can be overcome by reducing ceric ions to the cerous state by sulfurous acid before precipitation of thorium and zirconium. The method is, therefore, useful for the separation of thorium and zirconium from cerium and lanthanum, a process involved in the extraction of thorium from monazite.

Table 3

p_H 4.27 Ions added	ThO_2 taken = 0.1240 g ThO_2 g found	ZrO_2 taken = 0.1237 g ZrO_2 g found
Be	0.1233	0.1236
Ca	0.1245	0.1238
Ba	0.1238	0.1233
Mg	0.1242	0.1240
Zn	0.1237	0.1235
Cd	0.1235	0.1233
Hg^{++}	0.1237	0.1236
Pb	0.1240	0.1234
Co	0.1240	0.1241
Cu^{++}	0.1238	0.1234
Mn	0.1236	0.1235
Ni	0.1240	0.1233
*UO_2^{++}	0.1280	0.1275
	(0.1238)	(0.1234)
Bi	0.1230	0.1234
La	0.1236	0.1234
Ce(ous)	0.1237	0.1232
*Cr^{3+}	0.1295	0.1274
	(0.1242)	(0.1234)
Al	0.1235	0.1232
*Fe^{3+}	0.1232	0.1330
	(0.1241)	(0.1236)

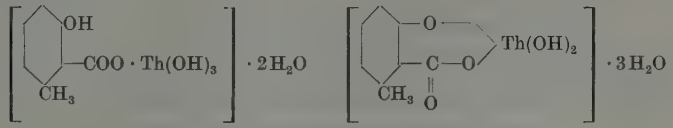
Titanic salts on the other hand give a precipitate of the hydroxide in the p_H range in which the reagent is effective and thus cause an interference in the estimation of thorium and zirconium. The separation of thorium and zirconium from titanium can be carried out by using hydrogen peroxide, which forms a stable soluble complex with the latter. However, a double precipitation was found to be necessary to get satisfactory results.

The reagent quantitatively reduces auric salts to elementary gold at p_H 4.27 and above and, hence, it can be used for the quantitative estimation of gold. At low p_H the reduction is incomplete.

Formulae of the Compounds

From conductometric and p_H titrations of the system: $Th(NO_3)_4$-sodium cresotate-H_2O it can be inferred that the precipitation of thorium cresotate takes place when the ratio of Th^{4+} and cresotate^{-1} ions is 1:1.

The thorium cresotate may, therefore, be represented by one of the following formulae:



I II

Thorium cresotate was prepared by treating a solution of thorium nitrate with sodium cresotate. The precipitate obtained as above was filtered, washed several times with water and then dried. A known weight of it was then ignited and the weight of the resulting oxide found out. The percentage of thorium in the compound was found to be 48.8 which is in good agreement with a value 49.36 required from the formulae I and II given above. As the compound is acidic in character and fairly soluble in solutions of alkalis, it appears that probably structure (I) represents the nature of the compound. The zirconium salt of the acid was prepared in a similar manner. The results of analysis show that unlike the thorium cresotate, the zirconium salt has a variable composition and is unsuitable for direct weighing. But the results of analysis as well as physico-chemical measurements show beyond doubt that the ratio of metal and cresotate $^{-1}$ ions in the compound, just as in the thorium compound, is 1:1.

Summary

Thorium as well as zirconium are quantitatively precipitated by o-cresotic acid at p_H 3.7 and above. The precipitate in both the cases can be ignited and weighed as oxide. In the case of thorium, the precipitate can also be weighed directly as $ThC_8H_{14}O_8$ after drying at 105—110° C. But the same is not possible in the case of zirconium as the precipitate is a basic salt of variable composition.

References

[1] Datta, S. K.: J. Indian chem. Soc. **32**, 687 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **154**, 360 (1957). — [2] Datta, S. K.: J. Indian chem. Soc. **33**, 394 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 367 (1957). — [3] Datta, S. K.: J. Indian chem. Soc. **34**, 531 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **163**, 137 (1958). — [4] Datta, S. K.: J. Indian chem. Soc. **33**, 257 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **154**, 361 (1957). — [5] Deshmukh, G. S.: Proc. Ind. Sci. Cong. Abs. Part III 274 (1953). — [6] Kolb, A., and H. Ahrle: Z. angew. Chem. **18**, 92 (1905). — [7] Sastry, T. V., and B. H. Raghava Rao: J. Indian chem. Soc. **28**, 530 (1951). — [8] Tripathi S. C., and S. Prakash: J. Indian chem. Soc. **35**, 119, 139, 445 (1958).

Dr. R. C. Aggarwal, Assistant Professor of Chemistry,
Chemistry Department, Lucknow University, Lucknow (India)

Division of Building Research, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Melbourne, Australia

Mercurimetry in the Micro Quantitative Analysis of Iodides, Cyanides and Sulphides in Solution and of Hydrocyanic Acid and Hydrogen Sulphide in Gases

By
E. Hoffmann

With 1 Figure in the Text

(Received May 5, 1959)

The use of mercury nitrate for titration of iodides and cyanides seems to have been first proposed by Dubský and Trtílek[1] and Trtílek[4]. They used diphenylcarbazone as indicator and titrated milligram quantities of iodides and cyanides in aqueous solution by adding mercury nitrate from a burette until the indicator changed colour. Their procedure for iodides was lately improved by Zamanov[5], who carried out the nitration in 96% ethanol, thus avoiding the appearance of turbidity at the transition point. The above authors did not show that titration with mercury nitrate, using diphenylcarbazone as indicator, is also suitable for determining microgram quantities of iodides and cyanides.

The determination of micro quantities of cyanides by titration with mercury nitrate has been carried out by Ohlweiler and Meditsch[3]. These authors used p-dimethylaminobenzalrhodanine as indicator and were able to determine as little as 1.2 μg cyanide ions in 2 ml. To separate the cyanide ions from interfering compounds the solution to be examined was acidified, and the liberated hydrocyanic acid was separated by diffusion in a Conway cell.

The present author has shown that microgram quantities down to 0.2 μg per 2 ml can be determined using diphenylcarbazone as indicator. Moreover, the determination of μg quantities of hydrogen cyanide in an inert gas can also be accomplished very easily in this way. To separate substances interfering with the cyanide determination the sample is acidified and the liberated hydrocyanic acid is either driven out with a stream of carbon dioxide or simply boiled over.

There is no record that the mercurimetric method has been used for the determination of metallic sulphides and hydrogen sulphide, although it is very suitable for this purpose. Quantities as low as 0.12 μg per ml can be determined. Substances interfering with the determination in solution can be separated by acidifying the sample to be analysed and driving the hydrogen sulphide over in a stream of carbon dioxide. It is

also possible to use the method for determining micro quantities of hydrogen sulphide in small samples of gas.

Application of the method for determining micro quantities of the above substances depends on the fact that the coloured mercury diphenylcarbazone complex is not formed in the presence of stoichiometric or near stoichiometric quantities of iodides, cyanides and sulphides. By adding the compound to be analysed to a buffered solution of known mercury content, the uncombined mercury can be determined by adding a drop of diphenylcarbazone solution and comparing the colour with that produced in a solution of known strength of mercury nitrate.

Experimental Details

Reagents needed. Solution of mercury nitrate containing about 7.5 μg mercury per ml.; 1% solution of diphenylcarbazone in ethyl alcohol; KH_2PO_4-Na_2HPO_4 buffer solution of p_H 6.

1. Determination of Iodides

To 1 ml of the buffer solution in a micro test tube add a known amount of mercury as mercury nitrate ("a" μg), 1 to 2 ml of the sample to be analysed and finally one drop of diphenylcarbazone. Into a second test tube of the same size add 1 ml of the buffer solution, one drop of diphenylcarbazone solution and then from a microburette sufficient mercury as mercury nitrate until the colour produced equals the colour in the first test tube. If "b" μg mercury has been added then the amount of iodide ions equals (a—b) multiplied by an empirical factor, which in this case is 1.8. Results of a number of analyses are given in Table 1.

Table 1. *Determination of Iodides*

Added I^- μg	Hg added as $Hg(NO_3)_2$ μg "a"	Hg back titrated μg "b"	Hg used (a—b) μg	I^- found 1.8 (a—b) μg
1.4	1.1	0.3	0.8	1.4
2.9	3.1	1.5	1.6	2.9
2.9	3.0	1.5	1.5	2.7
2.9	1.5	0	1.5	2.7
7.3	4.5	0	4.5	8.1
7.3	7.5	3.2	4.3	7.7

1.4 μg iodine as alkali iodide can be quantitatively determined in 2 ml solution.

2. Determination of Cyanides

The procedure is the same as for determining iodides, the amount of cyanide being calculated from the amount of mercury used, assuming that mercury cyanide is formed. Some experimental results are given in Table 2 (p. 260).

3. Determination of Hydrogen Cyanide in an Inert Gas and of Cyanide in Solutions Containing Interfering Substances

The quantitative determination of μg amounts of hydrogen cyanide in a small sample of an inert gas can be easily accomplished as follows. Add to the gas sample 1 ml of the buffer solution and the appropriate amount of mercury nitrate solution

and shake for 3 minutes. Transfer the solution to a micro test tube, add 1 drop of diphenylcarbazone and determine the amount of mercury used as in the previous experiments. Gas samples containing small amounts of hydrogen cyanide may be prepared in the following way (see Fig. 1). Place one or two drops of a potassium

Table 2. *Determination of Cyanides*

Added CN^- μg	Hg added as $Hg(NO_3)_2$ μg "a"	Hg back titrated μg "b"	Hg used (a—b) μg	CN^- found 0.26 (a—b) μg
0.2	0.75	0	0.75	0.19
0.2	1.5	0.75	0.75	0.19
0.4	1.5	0	1.5	0.39
0.4	1.5	0.2	1.3	0.39
0.4	2.2	0.75	1.45	0.38
0.4	3.0	1.5	1.5	0.39
0.4	3.0	1.5	1.5	0.39
0.8	3.7	1	2.7	0.70
0.8	3.8	1	2.8	0.73

As little as 0.2 μg cyanide as an alkali cyanide can be quantitatively determined in 2 ml.

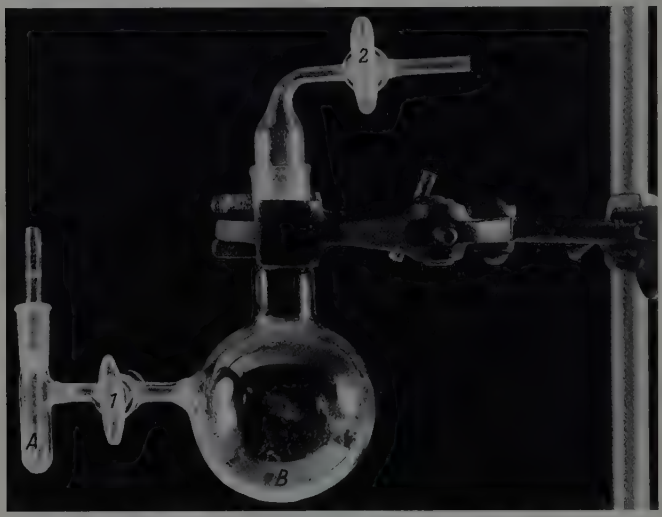


Fig. 1. Apparatus for the Determination of HCN and CN^-

cyanide solution containing known amounts of cyanide into test tube *A* (diameter 0.7 cm, length 5 cm). Bulb *B* (50 ml) containing the buffer and mercury nitrate solution is then evacuated through stop cock *2* and the apparatus is disconnected from the vacuum pump. Acidify the solution of potassium cyanide and connect test

tube *A* with a supply of carbon dioxide. Open stop cock *1* and allow the carbon dioxide gas to bubble through the acidified cyanide solution into bulb *B*. Slightly heat the solution in test tube *A* to facilitate removal of the hydrogen cyanide. When bulb *B* is at atmospheric pressure, close stop cock *1*, disconnect from the carbon dioxide supply and shake for 3 minutes. Transfer the solution from bulb *B* into a micro test tube and proceed as previously described. Instead of driving over with carbon dioxide the liberated hydrogen cyanide can be boiled over, and to avoid liquid being carried over fill the test tube *A* with glass wool.

The same procedure can be used if the cyanide solution to be analysed contains substances interfering with the mercurimetric analysis. Some results of analyses are given in Table 3.

Table 3. *Determination of Hydrogen Cyanide in Gas Phase*

Added HCN μg	Hg added as $Hg(NO_3)_2$ μg "a"	Hg back titrated μg "b"	Hg used (a—b) μg	HCN found 0.27 (a—b) μg
0.37	1.5	0.2	1.3	0.35
0.37	2.25	0.95	1.3	0.35
0.37	3.0	1.7	1.3	0.35
0.83	3.0	0.3	2.7	0.73
0.83	3.0	0.2	2.8	0.76
0.83	4.0	1.05	2.95	0.80
0	1.5	1.5	0	0

To determine the content of hydrogen cyanide in a gas sample connect the atter in place of the carbon dioxide and allow the pressure in *B* to rise to that of the gas sample and then proceed as above, with test tube *A* empty.

4. Determination of Sulphide in Aqueous Solution

The procedure is the same as in the previous two cases. Table 4 gives some results of an analysis of sodium sulphide solution containing 3 μg hydrogen sulphide per ml, the amount of hydrogen sulphide being calculated from the amount of mercury used assuming that mercury sulphide is formed.

Table 4. *Determination of Sulphide in Aqueous Solution*

H_2S added μg	Hg added as $Hg(NO_3)_2$ μg "a"	Hg back titrated μg "b"	Hg used (a—b) μg	H_2S found 0.17 (a—b) μg
0.12	1.5	0.75	0.75	0.13
0.12	1.5	0.75	0.75	0.13
0.2	2.25	1.0	1.25	0.21
0.2	2.25	1.0	1.25	0.21
0.34	3.75	1.5	2.25	0.37
0.34	3.75	1.5	2.25	0.37
0.48	3.75	0.7	3.05	0.51
0.48	5.3	2.0	3.3	0.56
0.48	6.0	2.7	3.3	0.56
1.0	7.5	1.9	5.6	0.95
1.0	7.5	1.5	6.0	1.02

As little as 0.12 μg hydrogen sulphide in 2 ml solution can be quantitatively determined.

5. Determination of Hydrogen Sulphide in an Inert Gas and in Solutions Containing Interfering Substances

The quantitative determination of μg amounts of hydrogen sulphide in a small sample of an inert gas can be accomplished by the method described in Section 3. A simple method for preparing nitrogen containing small amounts of hydrogen sulphide has been described elsewhere[2]. In each of the present experiments 17 ml of nitrogen was used, in some cases containing 0.07 μg hydrogen sulphide per ml and in others containing 0.025 μg hydrogen sulphide per ml. The results of the experiments are given in Table 5.

Table 5. *Determination of Hydrogen Sulphide in Nitrogen*

H_2S in sample μg	Hg as $Hg(NO_3)_2$ μg "a"	Hg back titrated μg "b"	Hg used (a—b) μg	H_2S found 0.17 (a—b) μg
Nitrogen containing 0.07 μg H_2S per ml				
1.2	11.0	3.6	7.4	1.25
1.2	7.5	1.1	6.4	1.08
1.2	7.5	0.7	6.8	1.16
1.2	11.0	3.2	7.8	1.32
Nitrogen containing 0.025 μg H_2S per ml				
0.42	3.0	0.75	2.25	0.38
0.42	4.5	1.9	2.6	0.44
0.42	4.5	1.9	2.6	0.44

If a solution containing sulphides also contains compounds which interfere with the mercurimetric determination, or if the sulphides to be determined are soluble in acids but not in water, the procedure and apparatus described in Section 3 for cyanides can be used. Some results of analyses using zinc sulphide are given in Table 6.

Table 6. *Determination of Hydrogen Sulphide as Zinc Sulphide*

H_2S added as ZnS μg	Hg as $Hg(NO_3)_2$ μg "a"	Hg back titrated μg "b"	Hg used (a—b) μg	H_2S found 0.17 (a—b) μg
0.2	1.5	0.4	1.1	0.19
0.2	1.5	0.3	1.2	0.20
0.2	1.5	0.4	1.1	0.19
0.4	3.0	0.4	2.6	0.44
0.4	3.0	0.5	2.5	0.42
0.4	3.0	1.5	2.5	0.42
0.8	6.0	1.5	4.5	0.76
0.8	6.0	1.4	4.6	0.78

Summary and Discussion

A simple method for the micro quantitative analysis of iodides, cyanides and sulphides in solution and in the gas phase has been developed.

In the case of iodides the conversion factor is about 50% higher than would correspond with the formation of mercury iodide, indicating that this salt is still sufficiently dissociated to react somewhat with the indicator. It is possible that the compound $HgI_2 \cdot KI$ is formed.

References

[1] Dubský, J. V., and J. Trtílek: Mikrochemie **15**, 95 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **102**, 285 (1935). — [2] Hoffmann, E.: Chem. and Ind. No. **46** Nov. 15, 1507 (1958). — [3] Ohlweiler, O. A., and J. O. Meditsch: Analyt. chim. Acta **11**, 111 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **146**, 114 (1955). — [4] Trtílek, J.: Collect. czech. chem. Commun. **10**, 242 (1938). — [5] Zamanov, R. Ch.: Ž. anal. Chim. **11**, 329 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 139 (1957).

E. Hoffmann, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Building Research, Graham Road, Highett. S. 21., Victoria, Australia

---

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Anwendung von Siloxen als Chemiluminescenz-Indicator in cerimetrischen und chromatometrischen Titrationen

Von

L. Erdey, I. Buzás und L. Pólos

(Eingegangen am 14. Mai 1959)

In unserer vorangegangenen Mitteilung wurde über die permanganometrische Bestimmung von mehreren Ionen in Anwesenheit von Siloxen als Chemiluminescenz-Indicator berichtet[4]. Da das Umschlagspotential dieses Indicators in stark saurem Medium ($p_H < 3$) + 1,17 V beträgt, wurde das Siloxen bei der cerimetrischen und chromatometrischen Titrationen von einigen Ionen als Indicator schon früher mit gutem Erfolg angewandt[7–9]. Im Laufe unserer systematischen Untersuchungen erwies sich Siloxen auch bei der cerimetrischen Titration von Oxalat, Arsenit, Jodid, Wasserstoffperoxyd und Hydrochinon, weiterhin bei der chromatometrischen Bestimmung von Eisen(II)-ionen und Hydrochinon als gut geeigneter Indicator. Die am Titrationsende erscheinende gelblichrote Luminescenz ist im dunklen Raum — oder mit Hilfe einer geeigneten Titriereinrichtung auch bei Tageslicht — gut wahrnehmbar. Eine mit dem Auge gut erfaßbare Chemiluminescenz erhält man, wenn die etwa 100—200 ml umfassende Lösung mit etwa 50—100 mg Siloxen versetzt wird. Infolge Oxydation verbraucht der Indicator eine geringe Menge an

Maßlösung[7], die bei genauen Titrationen zu berücksichtigen ist. Die in den Tabellen angegebenen Titrationsergebnisse sind bereits mit dem Indicatorfehler korrigiert.

Reagentien

Die Bereitung des *Siloxen-Indicators* ist in der vorangehenden Mitteilung[4] beschrieben.

0,1 n Cer(IV)-sulfatmaßlösung. 41 g Cer(IV)-sulfat wurden in 500 ml, 28 ml konz. Schwefelsäure enthaltendem dest. Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach völligem Auflösen wurde die Lösung auf 1 l verdünnt, der Titer wurde auf Natriumoxalat eingestellt.

0,1 n Kaliumdichromatlösung. 4,9035 g Kaliumdichromat p. a. wurden in dest. Wasser zu 1 l gelöst.

0,1 n Oxalsäurelösung. 6,3034 g krist. Oxalsäure p. a. wurden auf 1 l gelöst. Der Titer der Lösung wurde permanganometrisch kontrolliert.

Jodmonochlorid-Katalysator. 0,277 g Kaliumjodid und 0,179 g Kaliumjodat wurden in 250 ml Wasser gelöst und mit 250 ml konz. Salzsäure rasch versetzt. Der Gehalt an freiem Jod bzw. Jodid wurde durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff kontrolliert.

0,1 n Arsenigsäurelösung. 4,946 g bei 100° C getrocknetes Arsentrioxyd und 5 g festes Natriumhydroxyd wurden im Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml Wasser versetzt und bis zum völligen Auflösen der arsenigen Säure auf dem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wurde sodann im 1000 ml-Meßkolben mit Wasser auf 500 ml verdünnt, mit 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt und nach völligem Abkühlen mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Der Titer der Lösung wurde bromatometrisch kontrolliert.

0,01 m Osmiumsäurelösung. 0,255 g Osmiumtetroxyd wurden in 100 ml 0,1 n Schwefelsäure gelöst.

0,1 n Wasserstoffperoxydlösung. 10 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd wurden mit 10 ml 1n Schwefelsäure vermischt und mit dest. Wasser auf 1 l verdünnt. Die Lösung wurde unmittelbar vor dem Gebrauch frisch bereitet und ihr Titer mit 0,1 n Kaliumpermanganatlösung bestimmt.

0,1 n Hydrochinonlösung. 5,5054 g reines Hydrochinon wurden in dest. Wasser gelöst und nach Zugabe von 10 ml 6 n Schwefelsäure auf 1 l verdünnt.

0,1 n Kaliumjodidlösung, 0,1 n Eisen(II)-sulfatlösung vgl. [4].

Bestimmungen mit Cer(IV)-sulfatmaßlösung

1. Bestimmung von Oxalsäure

Die Oxydation der Oxalsäure durch Cer(IV)-ionen in saurem Medium zu Kohlendioxyd geht bei Zimmertemperatur nur sehr langsam vor sich[2], mit zunehmender Schwefelsäurekonzentration nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit noch weiter ab[17]. In Anwesenheit von Jodmonochlorid als Katalysator läßt sich jedoch die Titration in salzsaurer Lösung bei Zimmertemperatur glatt ausführen. Vorteilhafter ist es aber, die zu titrierende Lösung auf etwa 50 °C zu erwärmen. Zur Endpunktsbestimmung dient gewöhnlich Ferroin als Indicator. Außerdem werden noch Methylenblau[13], Mangansulfat[16] und Ferroinderivate[14] als Indicatoren empfohlen.

Arbeitsvorschrift mit Siloxen als Indicator. Die etwa 20—200 mg Oxalsäure enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit 15 ml konz. Salzsäure

angesäuert und auf 50° C erwärmt. Die Lösung wird sodann mit 5 ml Jodmonochlorid-Katalysator und etwa 50—100 mg Siloxen versetzt und mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatmaßlösung im Dunkeln bis zum Erscheinen der beständigen Luminescenz titriert. Die Titration läßt sich wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, mit zehntelprozentiger Genauigkeit durchführen. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung entspricht 4,5019 mg Oxalsäure bzw. 6,7002 mg Natriumoxalat.

Tabelle 1. *Titrationen mit $Ce(SO_4)_2$-Maßlösung*

Angewandt 0,1 n Lösung ml	Verbrauch an 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert ml	Abweichung vom Sollwert %
		Oxalsäure		
10,14	10,09; 10,11; 10,09	10,10	— 0,04	— 0,4
20,41	20,36; 20,46; 20,36	20,39	— 0,02	— 0,1
30,45	30,57; 30,55; 30,55	30,56	+ 0,11	+ 0,3
50,66	50,53; 50,58; 50,63	50,58	— 0,08	— 0,16
		Arsenit		
10,00	10,04; 9,99; 9,99	10,00	± 0,0	± 0,0
20,13	20,15; 20,17; 20,15	20,16	+ 0,03	+ 0,15
30,13	30,23; 30,23; 30,23	30,23	+ 0,10	+ 0,3
49,96	50,00; 49,98; 49,95	49,98	+ 0,02	+ 0,04
		Wasserstoffperoxyd		
4,79	4,81; 4,80; 4,85	4,82	+ 0,03	+ 0,6
9,59	9,50; 9,55; 9,57	9,54	— 0,05	— 0,5
19,30	19,42; 19,39; 19,42	19,41	+ 0,11	+ 0,5
28,80	28,97; 28,92; 28,91	28,93	+ 0,13	— 0,4
48,05	48,08; 48,13; 48,13	48,11	+ 0,06	+ 0,1
		Jodid (Oxydation zu Jod)		
5,06	5,04; 5,15; 5,10	5,10	+ 0,04	+ 0,8
10,07	10,07; 10,16; 10,12	10,12	+ 0,05	+ 0,5
20,23	20,39; 20,39; 20,35	20,34	+ 0,11	+ 0,5
30,32	30,35; 30,30; 30,41	30,35	+ 0,03	+ 0,1
		Jodid (Oxydation zu Jodaceton)		
5,05+	5,01; 5,06; 5,08	5,05	± 0,0	± 0,0
10,10	10,07; 10,05; 10,03	10,05	— 0,05	— 0,5
20,20	20,25; 20,20; 20,25	20,23	+ 0,03	+ 0,15
30,33	30,28; 30,25; 30,32	30,28	— 0,05	— 0'2
		Hydrochinon		
10,07	10,13; 10,09; 10,10	10,11	+ 0,04	+ 0,4
20,27	20,27; 20,25; 20,28	20,27	± 0,00	± 0,0
30,24	30,25; 30,27; 30,23	30,25	+ 0,01	+ 0,03
50,46	50,55; 50,53; 50,53	50,54	+ 0,08	+ 0,15

+ 0,05 m KJ-Lösung.

2. *Bestimmung von arseniger Säure*

Dreiwertiges Arsen wird durch Cer(IV)-ionen in schwefelsaurem Medium bei Zimmertemperatur nur sehr langsam oxydiert. Laut Beobachtungen von Gleu[6] geht die Reaktion in Anwesenheit von Osmiumtetroxyd als Katalysator auch bei Zimmertemperatur augenblicklich vor sich.

Arbeitsvorschrift. Die etwa 50—250 mg As_2O_3 enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 30 ml 4 n Schwefelsäure angesäuert und nach Zugabe von 3 Tropfen 0,01 m Osmiumtetroxydlösung und etwa 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung titriert. Einige Titrationsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung entspricht 4,9455 mg As_2O_3.

3. *Bestimmung von Wasserstoffperoxyd*

Die Bestimmung von Wasserstoffperoxyd führt in 1 n schwefelsaurem Medium in Anwesenheit von Siloxen als Indicator bei Zimmertemperatur zu genauen Ergebnissen.

Arbeitsvorschrift. 5—50 ml ungefähr 3%ige Wasserstoffperoxydlösung werden mit 10 ml 20%iger Schwefelsäure versetzt und auf etwa 100 ml verdünnt. Die Lösung wird in Anwesenheit von etwa 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung bei Zimmertemperatur titriert. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist aus Tab. 1 ersichtlich. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatmaßlösung entspricht 1,7008 mg H_2O_2.

4. *Bestimmung von Jodidionen*

Jodidionen werden durch Cer(IV)-ionen zu freiem Jod:

$$2\,Ce^{4+} + 2\,J^- = 2\,Ce^{3+} + J_2 \qquad (1)$$

oder unter geeigneten Umständen zu positiv einwertigem Jod oxydiert:

$$2\,Ce^{4+} + J^- = 2\,Ce^{3+} + J^+. \qquad (2)$$

Das nach (1) freigesetzte Jod stört die visuelle Endpunktsindikation dermaßen, daß die Titration bisher nur potentiometrisch durchgeführt werden konnte[18]. Der Reaktionsverlauf nach Gl. (2) ist verwendbar, wenn man die entstandenen positiven Jodionen in Form von Jodcyan oder Jodaceton bindet[1,3,12].

In Anwesenheit von Chemiluminescenz-Indicatoren kann man direkt nach Gl. (1) titrieren, da in diesem Falle die dunkle Farbe des Jods nicht stört. Mit Hilfe dieses Verfahrens läßt sich der Jodidgehalt von kaliumjodidhaltiger Jodlösung und Jodtinktur direkt bestimmen. Auch für die Titration nach Gl. (2) eignet sich Siloxen als Indicator.

Arbeitsvorschriften. 1. Die etwa 80—500 mg Kaliumjodid enthaltende Stammlösung wird in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml Schwefelsäure (1 + 4) versetzt und in Anwesenheit von etwa 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung in der Dunkelheit bis zum Erscheinen der beständigen Luminescenz titriert. Titrationsergebnisse sind in Tab. 1 (S. 265) zusammengefaßt. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung entspricht 12,691 mg Jodid bzw. 16,602 mg Kaliumjodid.

2. Die zu titrierende, etwa 10—400 mg Kaliumjodid enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit 50 ml Wasser, 25 ml Aceton und 18 ml Schwefelsäure (1 + 1) versetzt und in Anwesenheit von Siloxen als Indicator mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung titriert. Genauere Ergebnisse können erzielt werden, wenn zuerst eine Näherungstitration vorgenommen wird und auf Grund dieser der Indicator erst gegen Ende der Titration der Lösung zugefügt wird. Die bezüglichen Titrationsergebnisse sind in Tab. 1 (S. 265) zusammengefaßt. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung entspricht 6,3455 mg Jodid bzw. 8,3005 mg Kaliumjodid.

5. Bestimmung von Hydrochinon

Hydrochinon wird von Cer(IV)-sulfat in salzsaurem oder schwefelsaurem Medium bei Zimmertemperatur zu Chinon oxydiert.

Furman u. Wallace[5] haben zur Endpunktsindication der cerimetrischen Hydrochinonbestimmung Diphenylamin und Methylrot als Indicatoren empfohlen. Nach unseren Beobachtungen läßt sich die Titration in Anwesenheit von Siloxen als Indicator glatt ausführen, da die gelbe Farbe des während der Titration entstandenen Chinons die Wahrnehmung des durch Chemiluminescenz angezeigten Endpunktes nicht stört.

Arbeitsvorschrift. Die etwa 50—250 mg Hydrochinon enthaltende Lösung wird im 200 ml-Titrierkolben mit 20 ml Salzsäure (1 + 1) angesäuert und in Anwesenheit von etwa 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung titriert. Die Meßergebnisse sind aus Tab. 1 (S. 265) ersichtlich. 1 ml 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung entspricht 5,5055 mg Hydrochinon.

Bestimmungen mit Kaliumdichromatmaßlösung

1. Bestimmung von Eisen(II)-ionen

Eisen(II)-ionen werden von Dichromationen in schwefelsaurem Medium nach folgender Gleichung zu Eisen(III)-ionen oxydiert:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ Fe^{2+} = 6\ Fe^{3+} + 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O\ .$$

Zur Endpunktsanzeige bei der chromatometrischen Eisen(II)-titration wurden bis jetzt entweder Hexacyanoferrat(III) als äußerer Indicator[15] oder Diphenylamin[10] bzw. Diphenilaminderivate als innere Indicatoren gebraucht. Die Anwendung von äußeren Indicatoren ist verhältnismäßig unbequem und erzielt auch nicht die gewünschte Genauigkeit. Das Umschlagspotential des Diphenylamins (+ 0,83 V) liegt dem des Systems Eisen(III)-Eisen(II) sehr nahe, weswegen zur Verbesserung des Farbumschlages gewöhnlich Hilfskomplexbildner herangezogen werden. Aber selbst in diesem Falle kann die stark grüne Farbe der entstandenen Chrom(III)-ionen die Endpunktsanzeige stören. Siloxen ist zur Eisentitration gut anwendbar, weil einerseits das positivere Redoxpotential (+ 1,17 V) in diesem Falle günstiger ist und weil andererseits die Lumineszenzindikation durch die Farbe der Lösung nicht beeinträchtigt wird.

Arbeitsvorschrift. Die etwa 25—250 mg Eisen(II)-ionen enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 20 ml 2 n Schwefelsäurelösung angesäuert

und nach Zugabe von etwa 50—100 mg Siloxen als Indicator mit 0,1 n Kaliumdichromatlösung in der Dunkelheit titriert. Der erste Tropfen von überschüssiger Maßlösung bewirkt eine auf die ganze Lösung sich ausbreitende rote Luminescenz. Tab. 2 enthält einige Titrationsergebnisse. 1 ml 0,1 n Kaliumdichromatlösung entspricht 5,585 mg Fe^{2+}.

2. Bestimmung von Hydrochinon

Hydrochinon wird von Kaliumdichromat in saurem Medium bei 40 bis 60 °C zu Chinon oxydiert. Nach Kolthoff[11] ist der Reaktionsverlauf ganz genau, wenn man die Maßlösung in Anwesenheit von Diphenylamin als Indicator gegen Ende der Titration nur langsam, tropfenweise

Tabelle 2. *Titration mit Kaliumdichromatlösung*

Angewandt 0,1 n Lösung ml	Verbrauch an 0,1n $K_2Cr_2O_7$-Lösung ml	Mittelwert ml	Abweichung vom Sollwert ml	Abweichung vom Sollwert %
		Eisen(II)		
4,99	5,05; 5,00; 4,98	5,01	+ 0,02	+ 0,4
9,85	9,85; 9,87; 9,85	9,86	+ 0,01	+ 0,1
19,83	19,82; 19,82; 19,80	19,81	− 0,02	− 0,1
29,58	29,60; 29,60; 29,55	29,58	± 0,00	± 0,0
49,96	49,80; 49,82; 49,78	49,80	− 0,16	− 0,3
		Hydrochinon		
5,30	5,20; 5,40; 5,40	5,33	+ 0,03	+ 0,6
10,07	10,10; 10,10; 10,20	10,13	+ 0,06	+ 0,6
20,27	20,50; 20,20; 20,40	20,37	+ 0,10	+ 0,5
30,24	29,60; 30,35; 30,40	30,12	− 0,12	− 0,4

zufließen läßt. Im Laufe unserer Versuche haben wir festgestellt, daß die Endpunktsanzeige mit Siloxen als Indicator wesentlich günstiger ist, weil hier die gelbe Farbe des Chinons und die grüne Farbe der Chrom(III)-ionen nicht stören.

Arbeitsvorschrift. Die etwa 25—150 mg Hydrochinon enthaltende Lösung wird in einem 200 ml-Titrierkolben mit 30 ml 2 n Schwefelsäurelösung vermischt, auf 50° C erwärmt und in Anwesenheit von etwa 50—100 mg Siloxen mit 0,1 n Kaliumdichromatlösung im Dunkeln titriert. Unsere Versuchsergebnisse sind in Tab. 2 enthalten. 1 ml 0,1 n Kaliumdichromatlösung entspricht 5,5055 mg Hydrochinon.

Zusammenfassung

Die Verfasser führen in Anwesenheit von Siloxen als Chemiluminescenz-Indicator die cerimetrische Titration von Wasserstoffperoxyd, Hydrochinon, Oxalat-, Arsenit- und Jodidionen, sowie die chromatometrische Bestimmung von Eisen(II)-ionen und Hydrochinon mit befriedigender Genauigkeit durch. Die Endpunktsanzeige mit Chemiluminescenz ist hauptsächlich bei der Titration farbiger Ionen sehr günstig.

Literatur

[1] Andrews, L. W.: J. Amer. chem. Soc. **25**, 756 (1903); vgl. diese Z. **48**, 295 (1909). — [2] Benrath, A., u. K. Ruland: Z. anorg. Chem. **114**, 267 (1920). — [3] Berg, R.: diese Z. **69**, 342, 369 (1926). — [4] Erdey, L., I. Buzás u. L. Polós: diese Z. **169**, 187 (1959). — [5] Furman, N. H., u. J. H. Wallace jr.: J. Amer. chem. Soc. **52**, 1443 (1930); vgl. diese Z. **83**, 222 (1931). — [6] Gleu, K.: diese Z. **95**, 305 (1933). — [7] Kenny, F., u. R. B. Kurtz: Analyt. Chemistry **22**, 693 (1950); vgl. diese Z. **135**, 280 (1952). — [8] Kenny, F., u. R. B. Kurtz: Analyt. Chemistry **25**, 1550 (1953); vgl. diese Z. **146**, 364 (1955). — [9] Kenny, F., R. B. Kurtz, I. Beck u. I. Lukosevicius: Analyt. Chemistry **28**, 543 (1957); vgl. diese Z. **159**, 304 (1957/58). — [10] Knop, J.: diese Z. **63**, 96 (1923). — [11] Kolthoff, I. M.: Recueil trav. Chim. Pays-Bas **45**, 745 (1926). — [12] Lang, R.: Z. anorg. Chem. **122**, 332 (1922); **142**, 229, 280 (1925); vgl. diese Z. **67**, 42 (1925/26). — [13] Sinnatt, F. S.: Analyst **35**, 309 (1910); **37**, 252 (1912). — [14] Smith, G. F., u. C. A. Getz: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **10**, 191 (1938). — [15] Stockdale, D.: Analyst **75**, 150 (1950); vgl. diese Z. **132**, 145 (1951). — [16] Szebellédy, L., u. S. Tanay: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **79**, 683 (1938). — [17] Willard, H. H., u. Ph. Young: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1322 (1928). — [18] Willard, H. H., u. Ph. Young: J. Amer. chem. Soc. **50**, 1368 (1928).

Prof. Dr. L. Erdey, Budapest XI., Gellert-tér 4 (Ungarn)

Aus dem Institut für Pflanzenphysiologie der Universität Łódź (Polen)
(Direktor: Prof. Dr. W. Moycho)

Eine neue chemichromatographische Methode zur Phosphatbestimmung

Von

R. Antoszewski und J. S. Knypl

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 19. Mai 1959)

Die chemichromatographische Methodik findet in chemischen und biochemischen Laboratorien wegen ihres geringen apparativen Aufwandes, ihrer hohen Empfindlichkeit und der relativ guten Genauigkeit immer häufiger Anwendung.

Wir haben uns deshalb bemüht, auch für die Bestimmung kleiner Phosphatmengen (0,5 μg P und darüber) eine auf der chemichromatographischen Methodik beruhende Arbeitsweise zu entwickeln, bei welcher man ohne die komplizierten Apparate auskommen sollte, die für die heute im allgemeinen benutzte colorimetrische Methode notwendig sind.

Bringt man eine saure Phosphatlösung auf das chromatographische, mit Chinolinmolybdat imprägnierte Papier, so entsteht auf dem Papier ein gelber Fleck, dessen Größe nach unseren Versuchen proportional der Phosphatmenge ist.

Folgende Geräte sind für die Analyse notwendig: Zwei gut aufeinander passende quadratische Glasplatten (D) (5×5 cm), eine Tüpfelplatte (nach FEIGL) oder ein anderer Behälter (A) für die zu analysierende Flüssigkeit und eine photographische Küvette, in die man den ganzen Aufsatz hält. Die Analyse erfolgt auf einem quadratischen Bogen (4×4 cm) des mit Chinolinmolybdat imprägnierten chromatographischen Papiers (C).

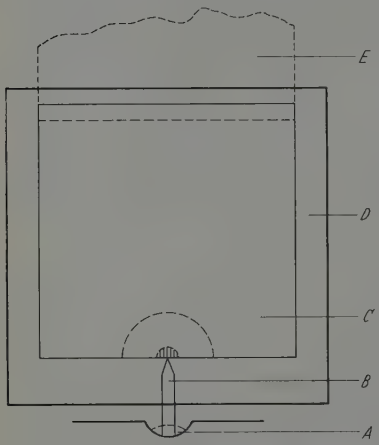


Abb. 1. Apparatur zur chemichromatographischen Phosphatbestimmung

Zur Imprägnierung tränkt man das Papier zuerst mit 15%iger Ammoniummolybdatlösung, trocknet und taucht es dann in 4%ige Chinolinlösung (in 0,6 n Salzsäure). Schließlich wäscht man das Papier zweimal mit destilliertem Wasser und trocknet nochmals.

Das imprägnierte Papier C bringt man zwischen die Glasplatten D (Abb. 1) und verbindet mit Hilfe einer Zunge (B) aus nicht imprägniertem chromatographischen Papier mit der zu analysierendem Flüssigkeit (0,1—1 ml), die sich in dem Behälter A befindet.

An dem oberen Ende des imprägnierten Papiers bringt man einen Filtrierpapierstreifen (E) an, um das Ablaufen der Flüssigkeit zu ermöglichen. Wenn die ganze zu analysierende Substanz von dem Reagenspapier aufgesaugt ist, bringt man eine gewisse Menge 1,25%ige Schwefelsäure in den Behälter A um den Behälter, die Zunge und den Fleck auszuwaschen.

Die 1,25%ige Schwefelsäure gewährleistet die besten Ergebnisse bei der Phosphatbestimmung.

Um genaue Resultate zu erzielen (±3—4%), muß man außerdem die Temperatur (innerhalb des Bereiches von 4—25°C) konstant halten und gleich große Volumen von Probe und Vergleichslösung anwenden. Die Genauigkiet der Methode kann verbessert werden, wenn die Glasplatten mit Siliconen hydrophobisiert sind.

Als eine tatsächliche Fehlerquelle ist die Subjektivität der Fleckengrößenbestimmung zu betrachten.

Die direkte Messung der Fleckendurchmesser, das Durchzeichnen mit Kohlepapier oder die Planimetrierung sind mit großen individuellen Fehlern belastet. Am günstigsten erweist sich die Kontaktphotographie

(im UV-Licht) der Flecken auf photographischen Papier. Zwischen das photographische Papier und das Chemichromatogramm wird ein Stück transparentes Millimeterpapier gelegt, um die Flächenberechnung zu erleichtern.

Vergleiche dieser Methode mit der spektralphotometrischen Phosphatanalyse sowie weitere Versuche über die Anwendung der Methode zur biochemischen und klinischen Analyse, zur Bodenuntersuchung sowie zur direkten $^{32}P/_P$-Messung sind in Vorbereitung.

R. Antoszewski, Institut für Pflanzenphysiologie der Universität Łódź, ul. Narutowicza 68 (Polen)

Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Universität Innsbruck

Die Abtrennung von Chromsäure mit Hilfe von Ionenaustauschern; Resistenzgrenzen

Von
R. Weiner und C. Schiele

(Eingegangen am 20. Juni 1959)

Die analytische Bestimmung verschiedener Kationen neben größeren Überschüssen von Chromsäure ist eine in technischen Betrieben häufig vorkommende analytische Aufgabe. Erwähnt seien Analysen von galvanischen Chrombädern, Eloxierbädern, Chromatierlösungen, Polierbädern, verschiedenen Beizen und anderen mehr. Starke Überschüsse von Chromsäure stören stets bei der Bestimmung der anderen Ionen und sind daher zu entfernen. Bei der Abtrennung der Chromsäure durch Fällung als unlösliches Chromat besteht naturgemäß wegen des hohen Chromsäureüberschusses die Gefahr von Einschlüssen der nur in geringen Mengen vorhandenen anderen Ionen im gefällten Chromat. Diese Gefahr ist in höheren p_H-Bereichen der Lösung größer, besonders für die häufig daneben vorhandenen und leicht hydrolysierenden Ionen Fe^{3+} und Cr^{3+}. Die Fällung der Chromsäure kann praktisch als Barium-, Blei- oder Quecksilber(I)-chromat erfolgen. Nach Untersuchungen von R. Weiner u. E. Ney[2] ist die Fällung als Quecksilber(I)-chromat sehr gut zur Abscheidung der Chromsäure geeignet. Die Fällung erfolgt in schwach salpetersaurer Lösung in gut kristalliner Form, die keine Neigung zu Okklusionserscheinungen zeigt. Für die weitere Analyse muß jedoch der Überschuß an Quecksilber(I)-ionen entfernt werden, was durch Ausfällen als Chlorid leicht geschehen kann. Wichtig ist, daß bei der Fällung

des Quecksilber(I)-chromats keine Quecksilber(II)-ionen in die Lösung gebracht werden, da diese nachher mit Chlorid nicht ausfallen und bei etwaigen komplexometrischen Titrationen weiterer Ionen stören würden. Diese Gefahr läßt sich jedoch im allgemeinen leicht vermeiden. Etwas unbequem ist dagegen bei dieser Methode die Notwendigkeit der doppelten Fällung und Filtration der Lösung.

Sehr gut brauchbar hat sich nach R. Weiner, E. Ney u. C. Schiele[3] die Entfernung selbst stärkster Chromsäureüberschüsse durch Ionenaustauscher erwiesen. Da häufig neben Chromsäure auch noch dreiwertiges Chrom in geringen Mengen zu bestimmen ist bzw. auch andere Kationen zu bestimmen sind, bei deren Bestimmung das Cr^{3+}-Ion stören würde (Fe^{3+}), muß darauf geachtet werden, daß der Ionenaustauscher gegen Chromsäure genügend beständig ist, so daß nicht etwa während des Austausches eine teilweise Reduktion der Chromsäure zu Cr^{3+} stattfindet. Außerdem würde natürlich ein merkbarer Angriff des Ionenaustauschers zu seinem vorzeitigen Verbrauch führen.

Für den Austausch der Chromsäure ist die Verwendung von stark basischen Austauschern nötig. Als solche wurden Amberlite IRA 410 von Rohm & Haas Co., Philadelphia, und Lewatit MN der Farbenfabriken Bayer A. G., Leverkusen, geprüft. Dabei zeigte sich, daß der Lewatit nicht vollkommen widerstandsfähig war und bei Aufgabe von reinen Chromsäurelösungen sich dreiwertiges Chrom im Ablauf befand, das durch Reduktion von Chromsäure entstanden war. Der Ionenaustauscher Amberlite IRA 410 war dagegen bei den angewandten Konzentrationen vollkommen beständig und in allen Fällen brauchbar. Für die praktische Verwendbarkeit im analytischen Laboratorium war es noch nötig, die Resistenzgrenzen gegenüber Chromsäure zu bestimmen und zwar sowohl hinsichtlich der Konzentrationen als auch der Einwirkungsdauer der chromsäurehaltigen Lösungen.

Die jeweils benutzten Austauschersäulen waren Glasrohre von 10 mm lichter Weite und 450 mm Länge, vertikal aufgestellt und unten mit einem Ansatz versehen, auf den ein PVC-Schlauch von etwa 400 mm Länge gesteckt wurde, dessen anderes Ende eine Capillare von etwa 0,8 mm lichter Weite trug. Der Schlauch wurde so eingestellt, daß der in der Säule befindliche Austauscher stets von Flüssigkeit bedeckt blieb. Der Ionenaustauscher wurde jeweils über Nacht in Wasser gequollen und am nächsten Tage auf einer dünnen Unterlage von Glaswolle in einer Schichthöhe von 150 mm in die Säule gefüllt. Obenauf wurde zur Vermeidung des Aufwirbelns ebenfalls noch ein kleiner Bausch von Glaswolle gelegt. Der Flüssigkeitsdurchlauf geschah in der Regel mit einer Geschwindigkeit von etwa 20 Tropfen, das ist etwa 1 ml/je Minute und wurde durch einen Quetschhahn geregelt.

Vor Gebrauch wurde der Austauscher zur Entfernung von Fremdionen mit 4%iger Natronlauge dreimal durchgespült, dann mit Wasser gewaschen und lag nun in der Hydroxylform vor, die an sich zum Austausch der Chromsäure brauchbar wäre. Die dabei an Stelle der Chromsäure in Lösung gehenden Hydroxylionen würden jedoch die Ausfällung etwa vorhandener fällbarer Ionen, vor allem Fe^{3+} und Cr^{3+}, bewirken, die so im Austauscher verbleiben und der Analyse verloren

gehen würden. Der Austauscher wurde daher noch dreimal mit 4%iger Salzsäure gespült und wieder mit dest. Wasser gewaschen und lag nun in der hier verwendbaren Chloridform vor. Die beschriebenen Vorgänge der Eluierung der Chromsäure mit Natronlauge und Bildung der Chloridform des Austauschers mit Salzsäure wurden auch nach jedesmaligem Gebrauch des Austauschers zu seiner Regeneration durchgeführt.

Die Temperaturbeständigkeit wird für Amberlite IRA 410 mit 40 °C, für Lewatit MN mit 30 °C angegeben. Das Austauschvermögen beträgt im gequollenen Zustand etwa 1 mval/ml [Korngröße (trocken) 0,3 bis 0,5 mm].

Für die Resistenzprüfung wurden jeweils 20 ml Chromsäurelösung verschiedener Konzentration aufgegeben und durchlaufen gelassen; anschließend wurde das Rohr dreimal mit Wasser gefüllt und ablaufen

Tabelle 1. *Beständigkeit von Amberlite IRA 410 gegen Chromsäure verschiedener Konzentration*

Angewandt	Rücktitration mit ~0,0025 m $NiSO_4$-Lsg.						Gefunden
	Verbrauch ml					Mittelwert ml	
mg CrO_3							mg Cr
0	36,2	36,1	36,0	36,2	35,8	36,07	0,00
	36,3	36,1	35,9				
60	35,8	36,2	36,0	36,1	36,1	36,03	0,00
	35,9	36,0	36,1	35,8	36,2		
90	35,8	36,2	35,9	36,0	36,3	36,01	0,00
	35,7	36,1	36,0	36,2	35,9		
120	36,2	36,1	36,0	35,9	36,2	36,04	0,00
	35,7	36,0	36,1	36,2	36,0		
150	35,9	36,1	35,8	36,3	36,0	36,02	0,00
	36,1	35,9	36,2	36,0	35,9		
180	36,0	36,2	35,8	36,0	36,1	36,02	0,00
	35,9	36,2	35,9	36,0	36,1		
210	35,8	36,1	36,3	36,0	36,0	36,05	0,00
	35,9	36,0	36,1	36,1	36,2		
240	36,0	35,9	36,1	36,1	35,8	36,03	0,00
	36,3	36,0	35,9	36,2	36,0		
270	35,8	36,1	36,2	35,9	36,2	36,01	0,00
	36,0	35,9	35,8	36,3	35,9		
300	36,0	35,8	36,1	36,1	35,9	35,99	0,0115
	35,9	36,2	36,0	35,8	36,1		
450	35,7	35,9	36,0	36,1	35,8	35,90	0,0245
	35,7	36,2	35,9	36,0	35,7		

gelassen. In der abgelaufenen Flüssigkeit wurde Cr^{3+} durch chelatometrische Titration nach R. Weiner u. E. Ney[1] bestimmt. Dazu wurde die Lösung mit 10 ml 0,01 m Äthylendiamintetraacetatlösung (ÄDTA)

versetzt, zur Bildung des Chromchelates 15 min gekocht, auf p_H 10 eingestellt und schließlich mit 0,0025 m Nickelsulfatlösung überschüssiges ÄDTA gegen Murexid als Indicator zurücktitriert. Jeder Versuch wurde zehnmal wiederholt. Die Streuungen im Verbrauch der Nickelsulfatlösung lagen meist unter 1% und ließen ohne weiteres eine Mittelung zu.

Tab. 1 enthält die Versuchsergebnisse. Ihr ist zu entnehmen, daß die empfohlene Konzentration bis zu etwa 200 mg CrO_3 in 20 ml Flüssigkeit (10 g/l) im Bereich absoluter Beständigkeit des Ionenaustauschers Amberlite IRA 410 liegt. Bei Konzentrationen oberhalb 300 mg in 20 ml (15 g/l) ist mit einem geringen Angriff zu rechnen. Bei den für die Analyse

Tabelle 2. *Beständigkeit von Amberlite IRA 410 gegen 150 mg CrO_3 in 20 ml bei verschiedener Einwirkungszeit*

Gesamt-Einwirkungsdauer Minuten	Rücktitration mit ~0,0025 m $NiSO_4$-Lösung: Verbrauch ml					Mittelwert ml	Gefunden mg Cr
15	35,9	36,2	36,0	36,1	35,8	36,03	0,00
	36,2	35,9	36,1	36,0	36,1		
30	36,1	35,9	36,0	36,0	35,9	36,02	0,00
	36,1	35,9	36,2	36,1	36,0		
60	35,8	36,2	35,7	36,1	36,2	35,97	0,0144
	35,8	36,1	36,0	35,9	35,9		
120	35,4	33,8	35,6	35,7	34,4	34,75	0,1903
	35,1	34,2	33,9	34,6	34,8		

zulässigen geringeren Chromsäuregehalten werden auch bei erheblich schnellerem Durchlaufen der Chromsäurelösung niemals Chromsäuredurchbrüche beobachtet. Sie treten nur bei den höchsten untersuchten Konzentrationen gelegentlich bei rascherem Durchlaufen auf.

In weiteren Versuchsreihen wurde der Einfluß der Einwirkungsdauer der Chromsäure auf den Austauscher untersucht. Dabei wurden Einwirkungszeiten bis zu 2 Std untersucht, um festzustellen, ob etwa während eines stark verlangsamten Durchlaufes mit Reduktion der Chromsäure gerechnet werden müsse. Bei der in Tab. 2 wiedergegebenen Reihe wurden jeweils 150 mg CrO_3 in 20 ml Lösung aufgegeben. Die Durchführung geschah in der Weise, daß jeweils nach der Hälfte der gesamten Einwirkungsdauer zum ersten Male mit Wasser gespült wurde. Nach Dreiviertel der Zeit wurde zum zweiten Male und am Schluß zum dritten Male gespült. Die Analyse geschah im Ablauf wie vorhin.

Tab. 3 zeigt die Einwirkung verschieden konzentrierter Chromsäurelösungen auf den Ionenaustauscher bei längerer Einwirkungsdauer, nämlich 15 Std.

Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß die empfohlene Konzentration von 150—200 mg Chromsäure in 20 ml (7,5—10 g/l) selbst bei sehr langsamem Durchlauf, Zeiten von einer halben Stunde und darüber, keinerlei Reaktion mit dem Ionenaustauscher Amberlite IRA 410 erkennen läßt. Andererseits ist bei längerem Stehen, z. B. über Nacht, mit einem Angriff

Tabelle 3. *Beständigkeit von Amberlite IRA 410 gegen Chromsäure verschiedener Konzentration nach 15 Std*

Angewandt mg CrO_3	Rücktitration mit ~0,0025 m $NiSO_4$-Lösung: Verbrauch ml					Mittelwert ml	Gefunden mg Cr
150	25,2	23,9	24,6	25,4	24,5	24,72	1,637
300	19,6	17,2	18,7	17,9	19,1	18,50	2,543
450	8,3	6,6	12,7	7,8	6,9	8,46	3,981

des Austauschers durch Chromsäure zu rechnen. Es liegt daher im Interesse der Erhaltung des Austauschers, wie auch der Genauigkeit späterer Analysen, daß die Regeneration des Austauschers in der bereits beschriebenen Weise möglichst unmittelbar nach Gebrauch vorgenommen werde.

Vergleichsweise sind in Tab. 4 einige Ergebnisse mit dem Ionenaustauscher Lewatit MN wiedergegeben. Die Versuche wurden in der gleichen Weise wie vorhin mit gesteigerten Chromsäuremengen vorgenommen.

Tabelle 4. *Beständigkeit von Lewatit MN gegen Chromsäure verschiedener Konzentration*

Angewandt mg CrO_3	Rücktitration mit ~0,0025 m $NiSO_4$-Lösung: Verbrauch ml					Mittelwert ml	Gefunden mg Cr
0	40,2	40,0	40,1	40,0	40,2	40,10	0,00
150	30,5	30,2	30,0	30,4	30,0	30,20	1,284
300	19,8	21,0	21,2	20,8	21,0	20,76	2,509
450	19,2	16,5	21,1	16,3	20,8	18,80	2,763

Die Tabelle zeigt, daß überall dort, wo ein Gehalt an Cr^{3+} in der zu analysierenden Lösung stören würde und vor allem dann, wenn Cr^{3+} selbst bestimmt werden soll, dieser Austauscher nicht verwendbar ist. Auch bei niedrigen Chromsäurekonzentrationen findet bereits ein beachtlicher Angriff statt.

Da die Möglichkeit besteht, daß auch Kationen im Austauscher zurückgehalten werden, wurde in einer weiteren Reihe von Versuchen die jeweils zurückgehaltene Menge von Fe^{3+} und Cr^{3+} bei normalem Durchlauf durch den Austauscher bestimmt, indem eine Lösung von bekanntem

Gehalt an diesen Ionen aufgegeben und die Menge der durchgelaufenen Ionen im Ablauf bestimmt wurde. Von einer detaillierten Wiedergabe der Versuche kann abgesehen werden. Es zeigt sich, daß der Rückhaltefehler bei dem in kugeliger, glatter Form vorliegenden Amberlite IRA 410 im Durchschnitt sehr genau -1% beträgt, während bei dem in körniger Form mit größerer Oberflächenentfaltung angewandten Lewatit MN der Rückhalteverlust im Durchschnitt -3% beträgt. Es handelt sich demnach um eine rein mechanische Zurückhaltung von Kationen. Durch längeres Auswaschen kann der Fehler verringert bzw. ganz beseitigt werden, doch wird dadurch das Volumen des Flüssigkeitsablaufes für die weitere Analyse unbequem groß, während der geringe Fehler von -1% vom Sollwert, der noch dazu sehr konstant auftritt, meist belanglos ist.

Zusammenfassung

Die Abscheidung eines starken Überschusses von Chromsäure, die bei der Bestimmung anderer Kationen empfindlich stören würde, kann in sehr einfacher Weise mittels Ionenaustauscher erfolgen. Dazu müssen stark basische, chromsäurebeständige Ionenaustauscher verwendet werden. Der Austauscher Amberlite IRA 410 erweist sich bis zu Konzentrationen von etwa 10 g CrO_3 im Liter als vollkommen beständig. Auch bei stark verlangsamtem Durchlauf wird kein Angriff der Chromsäure und Reduktion zu Cr^{3+} beobachtet. Bei längerem Stehen des mit Chromsäure beladenen Austauschers findet dagegen eine teilweise Reduktion des Chromates statt, so daß es sich empfiehlt, den Austauscher jeweils unmittelbar nach Gebrauch wieder zu regenieren.

Literatur

[1] Weiner, R., u. E. Ney: diese Z. **157**, 105 (1957). — [2] Weiner, R., u. E. Ney: diese Z. **161**, 432 (1958). — [3] Weiner, R., E. Ney u. C. Schiele: Metalloberfläche **13**, 5 (1959).

Univ.-Professor Dr.-Ing. R. Weiner, Innsbruck, Freisingstr. 3 (Österreich)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Literatur. *The Society for Analytical Chemistry (Scottish Section), Proceedings of the Congress on Modern Analytical Chemistry in Industry. St. Andrews, 24. bis 28. Juni 1957.* VII, 244 Seiten. W. Heffter & Sons Ltd., Cambridge, England.

Der vorliegende Bericht enthält die Vorträge, die auf der Tagung in St. Andrews in 3 Sektionen gehalten worden sind. In der Sektion I (Analyse in der modernen Industrie) liegen außer dem Hauptvortrag (J. Craik, Analytische Chemie in der Industrie) 7 weitere Beiträge vor, die sich mit neuen Analysenmethoden im „Department of Scientific and Industrial Research" (G. R. Davies), in der Stahlindustrie (B. Bagshawe, D. Manterfield) Elektroindustrie (R. C. Chirnside), Gasindustrie (A. B. Densham und G. Gough), in den staatlichen Überwachungslaboratorien (G. M. Bennett) und im pharmazeutischen Laboratorium (D. C. Garratt) beschäftigen. In der Sektion II (Anwendung einiger neuer Techniken in der Industrie) handelt es sich unter anderem um den Hauptvortrag E. B. Hughes (Analyse und Lebensmittel), sowie um 8 weitereVorträge über die Trennung hochmolekularer Substanzen (R. L. M. Synge), Emissions- und Infrarotspektroskopie (M. Milborn, A. E. Martin), Analyse in der medizinischen Forschung (A. T. James), in der Kunststoffindustrie (J. Haslam), Analyse seltener Metalle (A. R. Powell). In der Sektion III (Entwicklung von Analysenmethoden für neue Probleme in der Industrie) hat G. F. Smith einen Hauptvortrag über neue analytische Regeantien und ihre Anwendung gehalten, die 5 weiteren Vorträge behandeln die Anwendung von Isotopen (A. A. Smales und D. J. Ferrett), automatische Analysenmethoden (D. A. Patient), Polarographie (G. C. Barker, G. W. C. Milner und H. I. Shalgosky), Gaschromatographie (A. I. M. Keulemans) und die Suche nach Mineralien (C. F. Davidson). A. Kurtenacker

Chemikerausschuß beim Steinkohlenbergbauverein in Essen, Laboratoriumsvorschriften für den Steinkohlenbergbau. 3. Lieferung, März 1958, Verlag Glückauf G.m.b.H. 1958.

In der 3. Lieferung mit dem Ausgabemonat März 1958 werden 60 Laboratoriumsvorschriften zusammengefaßt. Die Laboratoriumsvorschriften umfassen nachstehende Sachgebiete: Steinkohlenrohteer, Ammoniakrohwasser, Koksofengas, Sättigerbad, Benzolwaschöl, Kokskohle, Grubenwetter, Abgase von Dieselmotoren, Wasser und Öle.

Von jedem Sachgebiet werden verschiedene Vorschriften gegeben, insgesamt für den Steinkohlenbergbau jetzt 102 Vorschriften. Auch in der 3. Lieferung sind die Vorschriften übersichtlich gegliedert und außerordentlich klar und umfassend abgefaßt. Schwierig zu beschreibende Apparaturen werden grundsätzlich als Zeichnungen erläutert. Die Vorschriften sind so gut durchgearbeitet und erläutert, daß sie in jedem einschlägigen Laboratorium sofort benutzt werden können. Diese Gemeinschaftsarbeit des Chemikerausschusses beim Steinkohlenbergbauverein wird allen Laboratorien, die sich mit Untersuchungen aus obengenannten Gebieten befassen, von hohem Nutzen sein. Die klare textliche Gliederung, die übersichtliche Anordnung des Stoffes und die Ringbuchform erleichtern zudem die Benutzung bei der praktischen Laboratoriumsarbeit. W. Schneider

Über die Anwendung von Cyanat bei der Analyse chromhaltiger Erze und Legierungen berichtet E. Bishop[1]. Der Chromgehalt fällt durch Bildung von löslichen Chromamminen vielfach zu niedrig aus. Diesen Fehler kann man eliminieren, indem man die geringe benötigte Ammoniakmenge in der Lösung durch Säurehydrolyse von Natriumcyanat entstehen läßt. Die Säurehydrolyse wird zweckmäßigerweise mit Salpetersäure durchgeführt. Wird Salzsäure verwendet, so muß vor der Cyanatzugabe etwas Natriumnitrit zugesetzt werden. Bei der Analyse von *Chromit* empfiehlt sich folgende *Arbeitsvorschrift*: Die vereinigten Filtrate und Waschwässer der Kieselsäurefällung, deren Volumen etwa 200—250 ml betragen soll, versetzt man bei Zimmertemperatur mit etwas Ammoniaklösung, bis schwache Niederschlagsbildung

auftritt, löst den Niederschlag wieder mit 2 ml Salpetersäure, gibt 3 g Natriumcyanat zu und erhitzt die Lösung zum Kochen. Man hält 5 min bei Siedetemperatur, filtriert das Chrom(III)-hydroxyd ab und wäscht mit 1%iger Ammoniumnitratlösung, die gegen Phenolrot neutralisiert worden ist. Das Filtrat versetzt man mit einem Überschuß an 1%iger Natriumdimethylglyoximatlösung, kocht nach Zugabe von Ammoniak auf und filtriert. Das Filtrat wird dann nach den bekannten Vorschriften weiter verarbeitet. Beleganalysen zeigen die Brauchbarkeit des Verfahrens. — Das Original enthält ausführliche reaktionschemische Einzelheiten.

[1] Analyst **83**, 588—591 (1958). Univ., Exeter (England). H. Zimmer

Zur Quecksilberbestimmung in Erzen mit kleinem Quecksilbergehalt empfehlen E. Kroužek und P. Povondra[1] die Destillation des Quecksilbers als Chlorid, da bei der meist angewendeten Methode von Eschka in diesen Fällen bis zu 25% zu niedrige Hg-Werte erhalten werden. — *Zur Ausführung* schließt man 1—2 g des feinst zerkleinerten sulfidischen Erzes durch mehrstündiges Stehenlassen mit Königswasser nach Lefort (1 T. Salzsäure + 3 T. Salpetersäure) auf. Oxydisches Eisenerz wird durch Erwärmen mit Salzsäure unter Zusatz von soviel Salpetersäure gelöst, daß das Verhältnis beider etwa dem Königswasser entspricht. Die Lösung mit dem unlöslichen Rückstand spült man mit minimaler Menge Wasser in einen mit Trichter und Thermometer versehenen 100 ml-Destillationskolben nach Claisen. Nach Zusatz von 20 ml 1:1 verdünnter Schwefelsäure destilliert man den Kolbeninhalt bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen ab, und tropft unter konstantem Erhitzen aus dem graduierten Trichter 25 ml 1:1 verdünnter Salzsäure im Laufe von 50 min zu. Während der Destillation muß die Temperatur im Kolbenhals 110—130° C erreichen. Bei größeren Quecksilbermengen muß die Säuremenge erhöht und die Destillationsdauer verlängert werden. 50 mg Quecksilber destillieren binnen 100 min über. Im Destillat ermittelt man das Quecksilber nach der Dithizonmethode oder gravimetrisch durch Ausfällung mit Mercaptophenylthiathiodiazolon[2].

[1] Chem. Listy **52**, 1825—1827 (1958) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. z. Erzveredelung, Prag (ČSR). — [2] Šedivec, V.: Chem. Listy **45**, 177 (1951); vgl. diese Z. **137**, 223 (1952/53). H. Freytag

Anwendung eines Impulserregers für die Spektralanalyse von Silicaten. V. V. Korolev und E. E. Vainštein[1] haben bei Anwendung einer Impulserregerquelle, die eine Impulsverstärkung des Gleichstromes im stationären Bogen zur Folge hat, mit Hilfe periodischer Entladungen über Hochspannungskondensatoren Temperaturen von 10000° K und eine erhöhte Analysengenauigkeit bei der spektralanalytischen Silicatanalyse in Gesteinen erreicht. Die Verteilung der angeregten Atome und Ionen im Grundmaterial ist bei diesem Verfahren viel gleichmäßiger als beim üblichen Gleichstrombogen und Elemente wie Si, Ti, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Na und K lassen sich quantitativ bestimmen, ohne daß die Proben mit CuO und Kohlenstoffpulver verdünnt werden müssen. Der mittlere Fehler der Einzelmessung liegt zwischen 2 und 3%, die Unterschiede zwischen naßchemischen und spektralanalytischen Verfahren sind kleiner als 4%.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 627—634 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)Vernadski-Inst. Akad. Wiss., Moskau (UdSSR). O. Gautsch

Über die rasche Analyse von Silicaten mit an sich bekannten colorimetrischen, flammenphotometrischen und komplexometrischen Methoden berichtet J. P. Riley[1]. — *Arbeitsweise.* Zur *Bestimmung von* SiO_2 werden 0,1 g des Silicats mit 1,5 g Ätznatron 5 min im Silbertiegel bei 800—850° C geschmolzen. Der Rückstand

wird in 20 ml Wasser gelöst und in einen 1 l-Meßkolben mit 20 ml 2,5 n Schwefelsäure und 200 ml Wasser gegeben. Man wäscht mit Wasser und 5 ml 2,5n Schwefelsäure nach. Etwa anwesendes Permanganat wird mit einem Kristall $FeSO_4$ reduziert und die Lösung zur Marke verdünnt. 2 ml dieser Lösung (bei $< 40\%$ SiO_2 entsprechend mehr) werden mit 10—15 ml Wasser verdünnt, mit 10 ml Ammoniummolybdatlösung (2 g + 6 ml konz. Salzsäure auf 250 ml verdünnt), nach 15 min mit 15 ml einer filtrierten Lösung von 5 g Metol (p-Methylaminophenolsulfat) und 3 g Na_2SO_3 in 250 ml als Reduktionsmittel versetzt und auf 100 ml verdünnt. Die Extinktion wird nach 12 Std in einer 1 cm-Zelle bei 812 mμ gemessen. — Um *Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, MnO, CaO, MgO, Na_2O und K_2O und P_2O_5* zu ermitteln, werden 0,5 g der Probe mit 15 ml Flußsäure und 4 ml 60%iger Perchlorsäure über Nacht auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird fast zur Trockne eingeengt, mit 2 ml Perchlorsäure versetzt und das Eindampfen wiederholt. Der Rückstand wird in 4 ml Perchlorsäure und 15 ml Wasser gelöst und auf 500 ml verdünnt. — *Titan.* 40 ml der Lösung werden in einem 50 ml-Meßkolben mit der Reagenslösung (200 ml 50%ige Schwefelsäure, 200 ml sirupöse Phosphorsäure und 200 ml 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zum Liter verdünnt) zur Marke aufgefüllt. Die Messung der Lichtabsorption erfolgt in einer 4 cm-Zelle bei 400 mμ. — *Aluminium.* 1 ml der Probelösung wird in 10 ml Wasser pipettiert und mit 10 ml Dipyridyllösung (4 ml 25%ige Hydroxylammoniumchloridlösung, 50 ml 0,5 n Natriumacetatlösung, 20 ml einer Lösung von 0,2 g 2,2′-Dipyridyl in 100 ml 0,2 n Salzsäure und 10 ml 4%ige $BeSO_4 \cdot 4\,H_4O$-Lösung werden gemischt und auf 100 ml verdünnt) versetzt, um Eisen zu maskieren. Nach 5 min wird die Analysenlösung 5—8 min mit 20 ml Oxinlösung (1,25 g in 250 ml Chloroform) geschüttelt. Nach dem Abtrennen wird die Chloroformschicht mit Chloroform auf 25 ml verdünnt und die Extinktion bei 410 mμ in einer 1 cm-Zelle gegen Chloroform gemessen. Für Titan muß eine Korrektur angebracht werden. Große Mengen Kupfer und Nickel werden mit einer Lösung von 8-Hydroxychinaldin in Chloroform extrahiert. — *Gesamteisen.* 2 ml der Probelösung werden mit 5 ml einer Lösung versetzt, die in 100 ml 4 ml 25%ige Hydroxylammoniumchloridlösung, 50 ml 0,5 n Natriumacetatlösung und 20 ml Dipyridyllösung (siehe oben) enthält. Nach dem Verdünnen auf 50 ml wird in einer 1 cm-Zelle bei 522 mμ gemessen. - *Mangan.* Zu 20 ml der Probelösung werden 1,5 ml einer Lösung gegeben, die in 500 ml 37,5 g $HgSO_4$, 200 ml konz. Salpetersäure, 100 ml 85%ige Phosphorsäure und 0,017 g $AgNO_3$ enthält. Dann wird die Lösung mit 0,5 g Ammoniumperoxydisulfat versetzt, 1 min gekocht und das entstandene Permanganat bei 525 mμ in einer 4 cm-Zelle colorimetrisch bestimmt. — *Calcium und Magnesium.* Störende Metalle werden in einer eingehend beschriebenen Apparatur bei p_H 4,9—5,1 als Oxinate mit Chloroform extrahiert. In 100 ml dieser Lösung wird dann Calcium nach Zugabe von 10 ml 10%iger Natronlauge mit ÄDTA-Lösung (2,5 g + 0,1 g $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in 2 l) im UV-Licht gegen Calcein als Indicator titriert. Zur Bestimmung von Ca + Mg werden 25 ml obiger Lösung mit 300 ml Wasser und 10 ml einer Pufferlösung, die im Liter 70 g NH_4Cl und 600 ml Ammoniak (D 0,88) enthält, versetzt und mit ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T titriert. Mn wird mittitriert und muß in Abzug gebracht werden. — *Natrium und Kalium.* 2,5 ml der Probelösung werden über den Ionenaustauscher Amberlite IRA-400 (Citratform) gegeben. Die durchfließende Lösung wird in einem 25 ml-Meßkolben, der 1 ml 10%ige Ammoniumsulfatlösung enthält, aufgefangen. Die flammenphotometrische Bestimmung erfolgt für Na bei 5890 und 5896 Å, für K bei 7665 und 7699 Å. — *P_2O_5.* 25 ml der Probelösung werden mit 20 ml einer Lösung versetzt, die in 250 ml 125 ml 3 n Schwefelsäure, 38 ml 2%ige Ammoniummolybdatlösung und 60 ml 0,1 m Ascorbinsäurelösung enthält. Dann wird im Meßkolben auf 50 ml verdünnt, über Nacht stehen gelassen und die Lichtabsorption bei

827 mμ in einer 1- oder 4 cm-Zelle gemessen. — *Eisen(II)* wird in einer getrennten Einwaage in üblicher Weise durch Titration mit $K_2Cr_2O_7$-Lösung gegen Diphenylaminsulfonsäure ermittelt. — *H_2O* und *CO_2* werden nach der von J. P. Riley[2] beschriebenen Verfahren bestimmt. — Für sämtliche Messungen müssen Blindlösungen mit den Reagentien dargestellt werden. Als Vergleichsflüssigkeit im Colorimeter dient meist Wasser.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 413—428 (1958). Univ. Liverpool (England). — [2] Analyst **83**, 42 (1958); vgl. diese Z. **165**, 59 (1958). G. Denk

Eine Methode zur Bestimmung kleinster Spuren von Li in Gesteinen mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode wird von A. A. Smales und K. R. Webster[1] beschrieben. Die hierfür nötige Bestimmung des Isotopenverhältnisses $^7Li/^6Li$ wird massenspektrometrisch vorgenommen. Um „Memoryeffekte" in der Ionenkammer des Spektrometers zu vermeiden, wird diese Kammer mit einem Platinfutter versehen, welches nach jeder Analyse mit kochender HNO_3 zur Dekontamination behandelt worden ist. Die Li-haltige Probe wird etwa in 2 mm Entfernung vom Wolfram-Heizfaden auf einer Ni-Folie montiert. Die Dekontamination des Heizfadens geschieht mit kalter Salzsäure unter Nachspülung mit vollentsalztem Wasser. Zur Bestimmung des Li-Gehaltes einer unbekannten Gesteinsprobe werden etwa 50—500 mg Material benötigt. — *Durchführung. Tracerlösung.* Etwa 100 mg angereichertes Li_2SO_4 werden unter Zufügung einiger Tropfen konz. HCl in dest. Wasser gelöst und zum Liter aufgefüllt. — Zur Eichung der Tracerlösung wird zunächst etwa 1 g einer Standardlösung (0,015 g Li_2SO_4 im Liter) unter der Infrarotlampe in einem Pt-Schiffchen zur Trockne gebracht, anschließend mit 0,5 bis 1,5 g der Tracerlösung versetzt und nach Zugabe von 1 ml einer Bariumnitratlösung (0,25 g $Ba(NO_3)_2$ im Liter) ebenso verfahren. Der Rückstand wird mit wenig dest. Wasser aufgenommen und auf die Ni-Folie für die massenspektrometrische Bestimmung übergeführt. Eine Blindprobe mit der Tracer- und Ba-Lösung allein ist zur Korrektur vorzunehmen. — Nachdem so das Isotopenverhältnis in der Tracerlösung mit Hilfe der Standardlösung bestimmt worden ist, kann nun der Li-Gehalt einer unbekannte Probe gemäß folgender Gleichung errechnet werden: $x = y\,[(R_T - R_M)/(R_M - R_N)] \cdot [(7R_N + 6)/(7R_T + 6)]$. Hierin bedeuten R_N das Isotopenverhältnis in normalem Li, R_T das Isotopenverhältnis für ^7Li-Tracer und R_M ist das Verhältnis in einem Gemisch von x g normalem Li mit y g ^7Li. Bestimmt wird demnach das Verhältnis R_M, was in der Weise geschieht, daß etwa 1—2 g der Tracerlösung im Pt-Schiffchen zur Trockene gebracht werden, danach unter gleichzeitigem Zufügen von 5 ml 40%iger Flußsäure 200—300 mg der unbekannten Probe eingebracht und abermals eingedampft werden. Hieran anschließend wird nochmals mit 5 ml Flußsäure und 5 ml 72%iger Perchlorsäure und zuletzt mit 5 ml Perchlorsäure allein zur Trockene gebracht. Hierauf deckt man das Schiffchen mit einem Pt-Deckel ab und hält das Ganze in einem Ofen für 30 min bei 500 bis 520° C. Durch die thermische Zersetzung der Perchlorate in die Oxyde können nach dem Erkalten die Alkalioxyde mit Wasser aufgenommen werden. Man erhitzt hierzu den Rückstand mit 5 ml dest. Wasser fast zum Sieden, überführt in ein Zentrifugenglas von 50 ml Inhalt. Nach dem Zentrifugieren überführt man die überstehende wäßrige Lösung in das Pt-Schiffchen zurück und bringt einmal mit 5 ml und ein 2. Mal mit 2 ml konz. Salpetersäure unter der Infrarotlampe zur Trockne. Man nimmt anschließend mit einigen Tropfen dest. Wasser auf und überführt auf eine Ni-Folie zur Bestimmung von R_M im Massenspektrometer, und da y mit der Einwaage der Tracerlösung genau festgelegt ist, kann schließlich die unbekannte Menge x der Probe an normalem Li berechnet werden. — Es wird noch gezeigt, daß die genaue Bestimmung des normalen Isotopenverhältnisses $^7Li/^6Li$ bei Ver-

wendung von angereichertem ^{6}Li entfallen kann, da eine Schwankung von 1% der Größe R_N die Genauigkeit nur mit $0{,}15\%$ beeinflußt, wohingegen bei angereichertem ^{7}Li die gleiche Schwankung einen Fehler von $1{,}07\%$ bedingt. Die Genauigkeit parallelbestimmter Werte liegt in der Größenordnung $\pm 1-2\%$. Es wird auch gezeigt, daß bei der Annahme eines mittleren Isotopenverhältnisses ^{7}Li/^{6}Li von 12,6 in natürlichen Proben *(chinesischer Ton)* bei Bestimmung der Isotopenverdünnung mit ^{6}Li der so eingeführte Fehler nicht größer ist als $0{,}5\%$. — Mit dieser Methode können Li-Gehalte zwischen 1 μg bis 3 mg bestimmt werden; nach Angabe der Verff. können in einer Blindprobe noch eine Menge von 3×10^{-10} g Li erfaßt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 587—596 (1958). Atomic Energy Res. Establ., Harwell (England). H. Reuter

Zur quantitativen Bestimmung des Anatas- und Rutilgehaltes von Titanweiß empfiehlt J. Waňková[1] die *röntgenographische Methode*, deren Grundlagen und Ausführungsarten eingehend erörtert werden[2]. Zur Aufnahme des Röntgen-Diffraktionsdiagramms dient die Braggsche Fokussierungsmethode. Die Diagramme werden photographiert, die Intensitäten der Linien werden mit einem Mikrophotometer ausgemessen. Die quantitative Auswertung erfolgt rechnerisch, da die Auswertung mit Eichkurven wegen der schwierigen Beschaffung reiner Standardproben und der schwierigen Herstellung homogener Standardmischungen unpraktisch erscheint. Die Methode eignet sich zur Analyse von Anatas-Rutilgemischen im Konzentrationsbereich $3-97\%$ der zu bestimmenden Komponente. Die relativen Analysenfehler betragen ungefähr 18% der in kleinerer Menge vorhandenen Komponente. Dieser verhältnismäßig große Fehler ist auf die unvollkommene photographische Registrierung zurückzuführen. Er dürfte sich bei der Registrierung mit dem Geiger-Müller-Zähler beträchtlich vermindern lassen.

[1] Chem. Průmysl 8, 577—580 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. anorg. Chem., Ústí n. L. (Außig/Elbe) (ČSR). — [2] Über die röntgenographische Analyse von Anatas-Rutilgemischen siehe u. a. auch Hughes, W., u. H. Smith: Analyst **77**, 179 (1952); vgl. diese Z. **138**, 116 (1953); Hashizume, G., u. Y. Hagino: Jap. Analyst **5**, 205 (1956); vgl. diese Z. **156**, 388 (1957); Spurr, R. A., u. H. Myers: Analyt. Chemistry **29**, 760 (1957); vgl. diese Z. **160**, 70 (1958). (d. Ref.).
A. Kurtenacker

Polarographische Bestimmung von Blei, Kupfer und Zink in Pyriten, Markasiten und Kiesabbränden. K. Lasiewicz und H. Zawadzka[1] empfehlen für die Bestimmung von Cu und Zn das Verfahren von W. C. Cooper und P. J. Mattern[2] in einer passend abgeänderten Form und für die Bestimmung von Pb die Polarographie im HCl-Medium nach vorhergehender Reduktion von Fe^{III} zu Fe^{II} mittels Hydroxylaminhydrochlorid. In allen Fällen wird zur Unterdrückung von Maxima $0{,}2\%$ige Gelatinelösung angewandt, der gelöste Sauerstoff wird aus der Lösung mit CO_2 ausgetrieben. — *Arbeitsvorschrift. a) Bestimmung von Kupfer und Zink.* Vor Beginn der eigentlichen Bestimmung muß qualitativ (spektrographisch oder colorimetrisch) auf Kobalt geprüft werden. Wenn dieses nicht vorhanden ist, wägt man in zwei Becher je 0,2 g der zu untersuchenden Probe (die 1—20 mg Cu und Zn enthalten soll) ein und gibt in den ersten Becher noch 10 ml Zn- und 10 ml Cu-Standardlösung (die 10 mg Cu bzw. Zn enthalten); danach verarbeitet man das Material in beiden Bechern identisch. Man fügt zu den Proben 12 ml Säuregemisch nach Lefort (3 T. Salpeter-, 1 T. Salzsäure) und 1 g $KClO_3$ und dampft alles zur Trockne ab; nach dem Aufnehmen mit 50 ml Salzsäure (1:1) wird

wieder zur Trockne abgedampft. Den Rückstand löst man in 3,2 ml heißer Salzsäure (1:1), verdünnt mit 50 ml warmem Wasser, versetzt mit 5 ml 0,2%iger Gelatinelösung und 2,4 ml reinem Pyridin und füllt im 100 ml-Meßkolben mit Wasser bis zur Marke auf. Nach Absetzen des gebildeten (Eisen-)Niederschlages filtriert man durch ein trockenes Filter, pipettiert 20 ml Filtrat in einen reinen Becher und fügt noch 3 ml reines Pyridin hinzu. Von dieser Lösung gießt man einen Teil in das polarographische Gefäß (mit innerer Hg-Elektrode), vertreibt den anwesenden Sauerstoff mit CO_2 und polarographiert im Bereich von 0—1,3 V. — *Enthält die Probe Kobalt* (das die Welle von Zn wesentlich beeinflußt), so muß dessen Gehalt bestimmt werden, was am besten colorimetrisch geschieht. Zur polarographischen Analyse sind dann 3 Proben von je 0,2 g erforderlich: die erste Probe verarbeitet man direkt, in die zweite gibt man 10 ml Cu- und 10 ml Zn-Standardlösung und noch eine bekannte Menge von Co-Standardlösung, in die dritte fügt man nur dieselbe Menge von Co-Standardlösung wie in die zweite. Alle 3 Proben verarbeitet man dann wie angegeben. — *b) Bestimmung von Blei.* In zwei 600 ml-Becher wägt man je 0,5 g der zu untersuchenden Probe ein; in den ersten Becher gibt man noch 20 ml Pb-Standardlösung (20 mg Pb) und verarbeitet dann beide Becherinhalte völlig identisch weiter, zunächst wie im Falle a). Den trockenen Rest nach dem zweiten Abdampfen löst man in 2 ml Salzsäure (1:1), versetzt mit 50 ml warmem Wasser und 10 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, erwärmt schwach bis zur Entfärbung und fügt dann noch 18 ml Salzsäure (1:1) zu. Nach weiterer Zugabe von 5 ml 0,2%iger Gelatinelösung füllt man im 100 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf, vertreibt aus einem Teil dieser Lösung den Sauerstoff mit CO_2 und polarographiert schließlich im Spannungsbereich 0—1 V. — In allen beschriebenen Fällen berechnet man die Gehalte an den betreffenden Metallen aus dem Ausdruck: Prozente Me $= a \cdot h_1 \cdot 100/(h_2 - h_1) \cdot 1000 \cdot b$. Darin bedeuten Me = Cu, Zn, Pb; a die Menge der zugegebenen Standardlösungen (in Milligrammen Me ausgedrückt); h_1 die Höhe (in Millimetern) der Me-Welle in der Probe; h_2 die Höhe der Me-Welle in der Probe + Me-Standardlösung, b die Einwaage der untersuchten Probe (in Grammen). — Die beschriebene Methode ist rasch durchführbar und gibt genaue, reproduzierbare Resultate (die Differenz gegenüber den Resultaten der klassischen Methoden beträgt max. $\pm$ 0,1%). Bei Serienanalysen wird man besser mit Eichkurven als mit der Zugabe von Standardlösungen arbeiten.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 22—28 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Schwefelsäure- und Phosphatdüngemittelforsch., Luboń bei Poznań (Polen). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 572 (1952); vgl. diese Z. **137**, 438 (1952/53).

M. Hřivnáč

Zur technischen Analyse des natürlichen Flußspats empfehlen P. Povondra und J. Vébr[1] das Verfahren von W. T. Schrenk und W. H. Ode[2], das auf der Zersetzung der Probe mit Borsäure und Perchlorsäure beruht. Dabei verflüchtigt sich das Fluor sehr rasch als Borfluorid, die Metalle bleiben als lösliche Chloride und Perchlorate im Rückstand und können so leicht erfaßt werden. Das Verfahren erfordert gegenüber der üblichen Zersezungsmethode mit Schwefelsäure nur ein Drittel der Zeit. — *Ausführung.* Man versetzt 1 g der fein gepulverten, bei 100° C getrockneten Probe mit 15 ml einer 20%igen Perchlorsäure, die bei 50° C mit Borsäure gesättigt worden ist. Nach 5—10 min langem Erhitzen in dem mit Uhrglas bedeckten Tiegel (das Uhrglas wird nicht angegriffen) verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit 5 ml konz. Salzsäure auf und verdünnt mit 80 ml heißem Wasser. Zur Bestimmung der unlöslich abgeschiedenen Kieselsäure filtriert man nach 10 min langem Stehen, wäscht zuerst mit verdünnter Perchlorsäure, dann mit heißem Wasser, glüht, wägt, raucht wiederholt mit Flußsäure ab und wägt

wieder. Der Rückstand im Tiegel wird mit Salzsäure (1:4) digeriert. Nach dem Verdünnen mit heißem Wasser wird das ungelöst gebliebene Bariumsulfat abfiltriert, geglüht und gewogen. Liegen größere Mengen davon vor, müssen sie durch Aufschließen und neuerliche Fällung gereinigt werden. Die vereinigten Filtrate werden im 250 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Ein aliquoter Teil der Lösung dient zur komplexometrischen Calciumbestimmung mit Murexid als Indicator. Kleinere Mengen Eisen und Aluminium werden vor der Titration durch Zugabe von 5 ml 30%iger Triäthanolaminlösung maskiert, größere Mengen müssen vor der Calciumbestimmung entfernt werden (z. B. durch Fällen mit Urotropin). Der $CaCO_3$-Gehalt der Probe wird durch volumetrische CO_2-Bestimmung ermittelt. Ist wenig $CaCO_3$ zugegeben, so kann man eine entsprechende Korrektur an dem oben gefundenen Ca-Wert anbringen und den Ca-Rest auf CaF_2 umrechnen. Größere $CaCO_3$-Mengen müssen durch Behandeln der ursprünglichen Probe mit Essigsäure entfernt werden. — Die Analysenergebnisse stimmen mit den nach dem klassischen Verfahren erhaltenen Zahlen auf wenige Zehntel Prozente überein.

[1] Chem. Listy **52**, 2008—2009 (1958) [Tschechisch]. Mangan- und Kieswerke, Chvaletice (ČSR). — [2] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **1**, 201 (1929); vgl. diese Z. **82**, 346 (1930). A. Kurtenacker

Die komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium in Kalksteinen und Dolomiten ohne vorhergehende Beseitigung der störenden Substanzen ist nach J. Dereň, J. Haber und J. Nedoma[1] möglich, wenn die Störstoffe in kleineren als den kritischen Konzentrationen vorhanden sind, also die störenden Ionen Cl^- unter 50000 mg/l; Fe^{3+} + Al^{3+} unter 20 mg/l; SiO_2 unter 50 mg/l. — *Ausführung.* Etwa 0,25 g der zu untersuchenden Probe feuchtet man mit Wasser an und gibt dann 15 ml Salzsäure (1:1) zu. Nach 1 Std bringt man die entstandene Lösung samt dem Bodensatz in einen 250 ml-Maßkolben, füllt mit Wasser zur Marke auf, pipettiert nach heftigem Durchmischen je 20 ml der Suspension in 4 verschiedene 100 ml-Becher und verdünnt in jedem mit 30 ml Wasser. In 2 Bechern bestimmt man CaO, in den beiden anderen die Summe von CaO + MgO. Die Bestimmung von CaO führt man mit 0,01 m ÄDTA-Lösung (3,7 g Dinatrium-ÄDTA + 0,1 g $MgCl_2$ im Liter) nach vorhergegangener Zugabe von 3 ml 20%iger Natronlauge und einigen Tropfen Murexidlösung (10 mg in 20 ml Wasser), die Bestimmung von CaO + MgO nach Zugabe von 2 ml Pufferlösung (67,5 g Ammoniumchlorid, 570 ml konz. Ammoniak im Liter) und einigen Tropfen von Eriochromschwarz T-lösung (10 mg in 20 ml Äthanol) mit der gleichen ÄDTA-Lösung. Den Titer der 0,01 m ÄDTA-Lösung stellt man mit Calciumstandardlösung (1 mg CaO/ml) sowohl gegen Murexid als auch gegen Eriochromschwarz T als Indicatoren ein. — Die Analysenergebnisse stimmen mit den nach den üblichen Methoden (Ca als Oxalat, Mg als Phosphat nach der Fällung von SiO_2 und Me_2O_3) gefundenen Zahlen auf wenige Zehntel Prozente überein. Das komplexometrische Verfahren ist rasch und einfach durchführbar und eignet sich für technische Serienanalysen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 3—10 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Berg- und Hüttenakademie, Kraków (Polen). M. Hřivnáč

Ein Verfahren zur automatischen Bestimmung von Calcium und Magnesium in Dolomit und Kalkstein beschreiben H. V. Malmstadt und T. P. Hadjioannou[1]. Die Summe Calcium und Magnesium wird bei p_H 10 mit ÄDTA und Eriochromschwarz T und Calcium bei p_H 13 mit ÄDTA und Calcon als Indicator maßanalytisch bestimmt. Die Endpunkte werden spektralphotometrisch bei 650 mμ erfaßt, indem die Absorption automatisch in Abhängigkeit vom Zusatz der ÄDTA-Lösung registriert wird. Verwendet wird der „Spectro-Electro-Titrator", die

Zuflußrate an ÄDTA-Lösung beträgt etwa 3 ml/min. — *Ausführung.* 1,000 g Dolomit oder Kalkstein werden mit einem Gemisch von 15 ml 70%iger Perchlorsäure und 15 ml Wasser versetzt. Die Lösung wird auf dem Sandbad bis zur Farblosigkeit erhitzt, mit Wasser verdünnt und zum Kochen erhitzt. Die abgeschiedene Kieselsäure wird abfiltriert und mit verd. Salzsäure gewaschen. Wenn größere Mengen Kieselsäure vorliegen, wird der Niederschlag mit Na-Carbonat aufgeschlossen und mit Salzsäure (1 + 1) zersetzt. Das Filtrat wird mit dem Originalfiltrat vereinigt und die gesamte Lösung aufgekocht und mit Ammoniak auf p_H 6—7 gebracht. Eisen- und Aluminiumoxyd werden abfiltriert. Bei größeren Mengen wird der Oxydniederschlag noch einmal umgefällt. Die vereinigten Filtrate werden auf 500 ml aufgefüllt. — Zur *Bestimmung von Calcium + Magnesium* werden 5 ml der Lösung auf etwa 25 ml verdünnt und mit 2 ml Ammoniumchlorid-Ammoniakpufferlösung sowie einigen Tropfen Triäthanolamin versetzt. Nach Zusatz von 2 Tropfen Eriochromschwarz T-Lösung wird automatisch titriert. — Zur *Calciumbestimmung* werden 5 ml der Ausgangslösung auf etwa 25 ml verdünnt und mit etwas Ascorbinsäure versetzt. Die Lösung wird auf 40—50° C erwärmt und mit 1 n Natronlauge auf p_H 13 gebracht. Nach Zusatz einiger Tropfen Triäthanolamin kommt die Lösung in das Titrationsgerät, wird automatisch gerührt und nach Zusatz eines Tropfens Calcon-Indicatorlösung wird automatisch mit 0,01 n ÄDTA-Lösung titriert. Magnesium wird aus der Differenz errechnet. Der maximale Fehler beträgt bezogen auf die Oxyde 0,10% CaO und 0,03% MgO. Die Zeitdauer für die Titration beträgt 5 min.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 563—569 (1958). Univ. Urbana, Ill. (USA).
H. Zimmer

Zur Schnellbestimmung von Calcium in Agglomeraten, Kalkstein, Dolomit und Schlacken empfiehlt V. D. Konkin[1] die komplexometrische Titration bei p_H 11,6 bis 14,0 in Gegenwart von Triäthanolamin. Versuche haben ergeben, daß durch technisches Triäthanolamin bis zu 80 mg Fe, 20 mg Al und 8 mg Mn in der zu untersuchenden Lösung maskiert werden. — *Analysengang. Bestimmung in Flußmittelagglomeraten.* 0,1 g feingepulvertes Material löst man in einem 250 ml-Kolben in 7 ml konz. Salzsäure unter mäßigem Erwärmen, verdünnt nach dem Abkühlen mit 90 ml Wasser und versetzt mit 5 Tr. Indigocarminlösung (0,25 g Indigocarmin gelöst in 100 ml 50%igem Äthanol). Dazu gibt man 1,5 ml technisches Triäthanolamin und rührt 30 sec kräftig um. Dann versetzt man mit soviel 20%iger Lauge, daß die Farbe der Lösung nach Citronengelb umschlägt, gibt 0,15 g Murexidindicator (0,2 g Murexid mit 20 g NaCl verrieben) dazu, rührt wieder 30 sec kräftig und titriert mit 0,05 n ÄDTA-lösung, deren Titer gegen Calciumlösungen bekannten Gehaltes eingestellt worden ist. Von schwer löslichen Materialien schließt man 0,1 g mit 0,3 g wasserfreier Soda 2 min bei 850—900° C im Platintiegel auf. Den Tiegelinhalt löst man unter Erwärmen in Salzsäure und verfährt weiter wie oben. Zur Ca-Bestimmung in Dolomiten, Kalksteinen und Schlacken löst man 0,1 g des feingepulverten Materials in einem 50 ml-Meßkolben unter mäßigem Erwärmen in 10 ml 1:1verd. Salzsäure. Nach vollständiger Lösung kühlt man ab und füllt auf. 25 ml der Lösung nimmt man in einen 250 ml-Erlenmeyer-Kolben ab, verdünnt mit 70 ml Wasser, setzt 5 Tr. Indigocarminlösung und 3—4 Tr. Triäthanolamin (bei Schlacken 2,0 ml) dazu und verfährt weiter wie oben. Eine Ca-Bestimmung in Flußmittelagglomeraten dauert etwa 15 min, in anderen Materialen 8—10 min. Der Fehler übersteigt bei CaO-Gehalten bis 15% nicht ± 0,20%, bei CaO-Gehalten von 15—56% nicht ± 0,35%. Es ist erforderlich, eine Blindprobe mit den verwendeten Reagentien zu machen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1181—1183 (1958) [Russisch]. Ukrain. Wiss. Forsch.-Inst. f. Metalle.
H. Nieswand

Über die Anwendungsmöglichkeit des Röntgen-Diffraktometers zur Beurteilung von Bauxiten berichtet F. Rohner[1]. Maßgebend für die Aufschlußausbeute von Bauxiten nach dem Bayerverfahren ist der Gehalt an Böhmit und Hydrargillit einerseits und Diaspor andererseits. Bauxite mit hohem Diasporgehalt sind nach dem Bayerverfahren nur sehr schwer und mit sehr schlechter Ausbeute aufzuschließen. Für *Böhmit* wird die Interferenz $d = 6{,}15$ Å, für *Diaspor* $d = 3{,}97$ Å gemessen (Kobalt-K-Strahlung, monochromatisiert, Röntgen-Diffraktometer CGR mit Zählrohrgoniometer). Zur Aufstellung der Eichkurven werden Mischungen zweier Bauxite benutzt, von denen der eine nur Böhmit, der andere nur Diaspor enthält; für beide Modifikationen liegt die qualitative Erfassungsgrenze bei etwa 1%. Zur quantitativen Auswertung wird die Höhe des Interferenzmaximums nach Abzug des Untergrundes gemessen; diese Art der Auswertung erweist sich genauer als die übliche planimetrische Vermessung der Interferenzglocken. Die relative Standardabweichung (Varianz) beträgt bei 5% Diaspor 9,6% bei 95% nur 0,66% ($N = 50$). Der Zusammenhang zwischen röntgenographisch bestimmtem Böhmit: Diaspor-Verhältnis und der Ausbeute nach einem standardisierten Aufschlußverfahren ist überraschend eindeutig. Daher erweist sich diese Art von Röntgenanalyse als wertvoll für die Beurteilung von Bauxitfunden.

[1] Chimia (Aarau) **12**, 287—291 (1958). Aluminium-Industrie-A.G., Neuhausen/a. Rheinfall. H. Specker

Analytische Methoden zur Titan- und Eisenbestimmung in titanhaltigen Tonen aus Braunkohlenlagerstätten beschreibt J. Gottfried[1]. Auf Grund der praktischen Überprüfung verschiedener bekannter Analysenverfahren werden für Laboratoriumzwecke die potentiometrische Titration mit Chrom(II)-sulfat, durch die Ti und Fe nebeneinander in einer Titration bestimmt werden können oder die colorimetrische Bestimmungsweise mit Chromotropsäure, und für rasche Orientierung die colorimetrische „Feldmethode", die Ti mit Wasserstoffperoxyd und Fe in einem anderen Probenanteil mit Rhodanid ermittelt, zweckmäßig verbessert. — *Ausführung.* Zur Vorbereitung der Probe für den Aufschluß und gleichzeitig zur Bestimmung des Glühverlustes erhitzt man die fein pulverisierte Probe bis zur vollkommenen Verbrennung der anwesenden Kohlenanteile in einem elektrischen Muffelofen auf 750° C. Diese Temperatur soll nicht überschritten werden, damit die Anathas-Form des Titans nicht in die schwer aufschließbare Rutil-Form übergeht. Nach dem Wägen dampft man den geglühten Ton 2mal mit Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure ab, und schmelzt 0,1—0,3 g des Rückstandes in einem Pt-Tiegel mit etwa 2 g Kaliumhydrogensulfat 15—20 min lang. — *Zur gleichzeitigen potentiometrischen Bestimmung von Titan und Eisen* löst man das Schmelzgut in der ausreichenden Menge von verdünnter Schwefelsäure (1:3), überführt die Lösung quantitativ in den Kellerschen Titrationskolben und oxydiert das anwesende Fe^{II} mit einem Überschuß an 0,1 n $KMnO_4$-Lösung zu Fe^{III}. Danach läßt man 15 min unter stetem Rühren CO_2 durchströmen und titriert schließlich in CO_2-Atmosphäre mit 0,1 n $CrSO_4$-Lösung unter potentiometrischer Indikation. Die Titrationskurve weist 3 scharfe und gut abgetrennte Potentialsprünge auf; der erste entspricht der Reduktion von überschüssigem $KMnO_4$, der zweite der vollendeten Reduktionsreaktion $Fe^{III} \rightarrow Fe^{II}$ und der dritte der Reduktionsreaktion $Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$. Die potentiometrische Titration ergibt genauere und besser reproduzierbare (relativer Fehler max. $\pm$ 0,8%) Resultate als die Morley-Woodsche Methode[2], besonders bei niedrigen Titangehalten. Die Ti-Bestimmung ist vom Eisengehalt der Probe völlig unabhängig. Die Analysendauer beträgt etwa 30 min. Ihrer Genauigkeit halber ist diese Methode zur Durchführung von Schiedsanalysen von Ti und Fe in

Tonen und anderen titanhaltigen Produkten geeignet. — *Zur colorimetrischen Titanbestimmung* löst man das Schmelzgut (Toneinwaage 0,1 g) in 3 ml verdünnter Schwefelsäure (1:1) und 10 ml Wasser, überführt in einen 500 ml-Meßkolben und füllt mit Wasser zur Marke auf. 5 ml dieser Lösung pipettiert man in einen 50 ml-Maßkolben, gibt 10 ml 10%ige K_2SO_4-Lösung, 10 ml HCOONa-Lösung (23 g Ameisensäure + 4 g Ätznatron in 1 l Wasser) und 2 ml 3%ige Chromotropsäurelösung dazu, füllt mit Wasser zur Marke auf, mischt durch und photometriert nach 30 min unter Benutzung des blauen Filters S 47. Das gleichzeitig vorhandene Eisen hat auf die Ergebnisse praktisch keinen Einfluß (relativer Fehler max. + 5% bei 20fachem Fe-Überschuß). Die Resultate stimmen mit den Ergebnissen der potentiometrischen Bestimmung gut überein (relative Abweichung max. ± 6%). Das Verfahren ist für Serienuntersuchungen zu empfehlen. — *Für die rasche Titanbestimmung mit Wasserstoffperoxyd* (Feldmethode) wird auf die Beseitigung von SiO_2 verzichtet. Man schmelzt 0,1 g der calcinierten Tonprobe mit etwa 2 g $KHSO_4$ in einem Quarz- oder Porzellantiegel zusammen, löst die Schmelze in einem Gemisch, das 5% H_2SO_4 und 5% H_2O_2 enthält, füllt die Lösung in einem 100 ml-Colorimetrierzylinder mit Wasser zur Marke auf und vergleicht die gelbe Färbung mit einer Standardlösungsskala (1—10% von TiO_2). Um den systematischen negativen Fehler (bis 7—10% relat. als Folge der TiO_2-Adsorption am vorhandenen SiO_2) dieser Bestimmungsweise zu eliminieren, benutzt man zum Farbvergleich Standardlösungen mit einer um 10% relat. erniedrigten TiO_2-Konzentration; die Genauigkeit der Feldmethode beträgt dann ± 1% TiO_2 (absol.), was für rasche Orientierungsanalysen ausreicht. Das gleichzeitig anwesende Eisen kann man in einem weiteren Probenanteil colorimetrisch mit Rhodanid (bei kleinem Fe-Gehalt) oder maßanalytisch mit Titan(III)-chloridlösung (bei großem Fe-Gehalt) auch orientierend feststellen.

[1] Chem. Průmysl **8**, 176—180 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. anorg. Chem., Ústí n. L. (ČSR). — [2] Morley, A. M., u. J. K. Wood: J. chem. Soc. (London) **125**, 518 (1924); vgl. diese Z. **65**, 199 (1924). M. Hřivnáč

Bodenuntersuchung. *Zur Bestimmung der Radioaktivität* hat H. W. Scharpenseel[1] die *Flüssigkeits-Scintillations-Spektrometrie* herangezogen. Der Verf. hat 3 verschiedene Arten der Herstellung von Meßpräparaten untersucht in bezug auf die Strahlenausbeute an einem Strahler von relativ geringer Strahlungsenergie (Kohlenstoff-14), um die Empfindlichkeit der Methoden zu demonstrieren: 1. Einbettung der homogen verteilten Bodenprobe in einen schnell polymerisierenden Kunststoff, der einen Scintillator enthält. 2. Suspensionsmessung der Bodenprobe in einer thixotropen Gelaufschlämmung. 3. Herstellung eines dünnen Wandbelages in einem Probefläschchen, das mit der Scintillationsflüssigkeit gefüllt wird. — Die Versuche haben ergeben, daß die höchste Strahlenausbeute bei Bodenproben mit der unter 3. genannten Methode („Plating-method") erreicht werden kann. Auch die unter 2. genannte Suspensionsmethode gibt noch gute Strahlenausbeuten; während die Einbettung in einen Kunststoff (Methode 1) bei Verwendung von Vestopal/Monostyrol-Gemischen zu sehr schlechten Strahlenausbeuten führt. — *Ausführung der „Plating-Methode"*. Die feingepulverte Bodenprobe wird gesiebt (0,2 mm Maschenweite) und nach I. D. Davidson und P. Feigelson[2] werden 200 mg davon in einem „5-dram"-Fläschchen in etwas Äther aufgeschlämmt. Unter Drehen wird der Äther im Vakuum verdampft, so daß die Flasche sich innen mit der Bodenprobe überzieht. Man füllt die Flasche anschließend mit einer 0,3%igen Diphenyloxazol-Lösung in Toluol und bringt sie in einem „Packard-Tri-Carb"-Flüssigkeits-Scintillationsspektrometer zur Messung bei Diskriminatorspannungen von 10 bis

50 Volt. — *Die Ausführung der Suspensionsmethode* folgt den Angaben von B. L. Funt[3] sowie von C. G. White und S. Helf[4]. Eine wirkungsvolle Dispergierung konnte unter Verwendung des thixotropen Gels „Thixcin" (Baker Castor Oil Co., New York) in 2,5%iger Suspension in Toluol mit 0,3% Diphenyloxazol als Scintillator erreicht werden.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **83**, 27—42 (1958). Inst. Bodenkunde, Univ. Bonn. — [2] Intern. J. Appl. Rad. and Isot. **2**, 1 (1957). — [3] Nucleonics **14**, 82 (1956). — [4] Nucleonics **14**, 46 (1956). Klaus Brodersen

Zur Stoffgruppenanalyse an Moorböden und Sandmischkulturen benutzen W. Frercks und D. Puffe[1] folgende Methoden: 1. Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes durch Aufschluß der Bodenproben mittels Kaliumdichromat-Schwefelsäure nach H. Riehm und B. Ulrich[2] und anschließende Titration nach E. Rauterberg und F. Kremkus[3]. 2. Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl. 3. Bromacetolyse nach U. Springer[3]; dabei behandelt man die Proben sowohl in feingemahlenem Zustand als auch nach halbstündiger Vorbehandlung mit 5%iger Salzsäure bei 60—70° C und erneuter Trocknung 3 Tage lang bei 45—50° C mit Acetylbromid und bestimmt nach Filtrieren den unlöslichen organischen Rückstand als Glühverlust. 4. Sulfacetolyse nach U. Springer[3]; man behandelt den Rückstand aus der Bromacetolyse 24 Std mit einem Gemisch von Eisessig, konz. Schwefelsäure und Eisessiganhydrid bei 40—45° C und bestimmt die gesamtorganische Substanz und die organische Substanz des Rückstandes durch Ermittlung der Kohlenstoffgehalte nach oben angegebener Methode. 5. Kationenumtauschkapazität nach P. Schachtschabel[4]; man tauscht die Kationen bei p_H 7 mit 1 n Bariumacetatlösung ein, tauscht die sorbierten Bariumionen mit n-Calciumchloridlösung (p_H 7) zurück und bestimmt sie colorimetrisch nach H. Riehm, B. Ulrich und M. Ulrich[5].

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **83**, 42—54 (1958). Staatl. Moor-Versuchsstation, Bremen. — [2] Landwirtsch. Forsch. **6**, 173 (1954). — [3] Methodenbuch, Bd. I. Verl. Neumann, Radebeul und Berlin. 1955, 3. Aufl., S. 46—58. — [4] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **53**, (98), 7 (1951). — [5] Landwirtsch. Forsch. **6**, 95 (1954). W. Grütz

Bei der flammenphotometrischen Bestimmung von Magnesium in Böden erhöhen P. Schachtschabel und U. Schwertmann[1] die Intensität der Magnesiumlinie bei 371 mμ durch die Zugabe von 10% Isopropylalkohol zur Analysenlösung. — *Arbeitsvorschrift.* 5 g Bodenprobe werden mit 100 ml 0,025 n Calciumchloridlösung 2 Std geschüttelt; im Filtrat wird der Magnesiumgehalt mit einem Flammenphotometer (Zeiss-Monochromator M4Q, Multiplier 1P28) bei der Wellenlänge 371 mμ bestimmt. Zur Anregung benutzen die Verff. eine Knallgasflamme (240 mmWS Wasserstoff- und 0,35 kg/cm² Sauerstoffdruck). Die Magnesiumkonzentrationen liegen zwischen 0 und 20 ppm. Störungen können auftreten, da Kalium ebenfalls extrahiert wird. 10 ppm Kalium in der Analysenlösung bewirken, daß eine um 0,4 ppm zu hohe Magnesiumkonzentration gefunden wird. Die Erhöhung ist unabhängig vom Magnesiumgehalt, so daß durch eine gleichzeitige flammenphotometrische Kaliumbestimmung die jeweils erforderliche Korrektur festgelegt werden kann. In einer Tabelle sind Analysenwerte wiedergegeben, die eine gute Reproduzierbarkeit und Genauigkeit zeigen.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **82**, 38—42 (1958). Hannover, Herrenhäuser Str. 2. F. Rosendahl

Bei der Magnesiumbestimmung im Boden nach P. Schachtschabel[1] verwendet G. Brugger[2] als Farbstabilisator Polyviol Nr. V 03/20 anstelle von Polyviol Nr. W 28/20. Man hat dadurch den Vorteil einer fast geraden Eichkurve bei diffusem Licht und einer erhöhten Farbstabilität der Magnesiumlösungen. Die Extinktion ist nach 2 Std noch konstant.

[1] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **67** (112), 1, 9, (1954). — [2] Landwirtschaftl. Forsch. **11**, 202 (1958). Landesversuchsanstalt Landw. Chem., Stuttgart-Hohenheim. W. Grütz

Die spektrographische Magnesiumbestimmung in Lösungen (Boden- und Pflanzenextrakten, Hölzern, Kalken, Sanden und Mineralwässern) nach der kürzlich von R. L. Mitchell und R. O. Scott[1] angegebenen Methode kann nach R. O. Scott und A. M. Ure[2] wesentlich erleichtert werden, wenn für das Instrument eine Zusatzeinrichtung verwendet wird, die eine direkte Ablesung ermöglicht. Verff. haben diese Zusatzeinrichtung für einen Klein-Quarz-Spektrographen (Modell Hilger E 484) geschaffen und geben eine ausführliche Konstruktionsbeschreibung der erhaltenen Apparatur mit zahlreichen Abbildungen. Es lassen sich nunmehr 40 Magnesiumbestimmungen/Std mit einer Genauigkeit von $\pm$ 2% in einem Konzentrationsbereich von 0,3—24 ppm durchführen. Zur Auswertung wird die Magnesiumlinie bei 280,2 mμ und die Strontiumlinie bei 407,7 mμ (als innerer Standard) herangezogen.

[1] Appl. Spectroscopy **11**, 6 (1957). — [2] Analyst **83**, 561—570 (1958). Macaulay Inst. Soil. Res., Craigiebuckler, Aberdeen (Schottland). K. Machner

Düngemittel. *Die titrimetrische Bestimmung von Kalium in Düngemitteln* nach E. D. Schall[1] wird von E. M. Epps und J. C. Burden[2] wie folgt modifiziert: Die Natriumtetraphenyloboratlösung zur Fällung des Kaliums verdünnt man um die Hälfte der empfohlenen Menge. Dadurch ist eine Verdünnung der quaternären Ammoniumsalzlösung bei der Titration des Überschusses von Tetraphenyloborat nicht nötig. Man gibt statt 2 ml einen Überschuß von 7 ml Tetraphenyloborat zur Analysenlösung und titriert mit einer 5 ml-Mikrobürette an Stelle der empfohlenen 10 ml-Halbmikrobürette. Die Fällung führt man in einem 100 ml-Meßkolben aus und nimmt zur Titration 50 ml. Wenn die Proben über 50% K_2O enthalten, gebraucht man nur die Hälfte der Einwaage (1,25 g) anstatt größere Meßkolben zu verwenden. Bromphenolblau als Indicator für die Titration ersetzt man durch eine 0,04%ige Lösung von Clayton-Gelb (C.I. 813) [Titangelb, Mimosengelb]. Dieser Indicator hat einen schärferen Umschlag und ist länger als 3 Monate haltbar. Das Tetraphenyloborat wird in 6—8 l-Polyäthylenflaschen 48 Std vor Gebrauch angesetzt und täglich auf seinen Titer mit Kaliumchloridlösung kontrolliert.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1044 (1957); vgl. diese Z. **161**, 434 (1958). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1882—1883 (1958). Wilson & Toomer Fertilizer Co., Jacksonville, Fla. (USA). W. Grütz

Die colorimetrische Bestimmung von Phosphorsäure in Düngemitteln nach der Vanadomolybdatmethode ist von M. Matsubara[1] auf Grund eingehender Untersuchungen über mögliche Fehler, die durch Verunreinigungen (z. B. Kieselsäure) verursacht werden, erneut modifiziert worden. Als Farbreagens für Probelösungen, die keine Citronensäure enthalten (bei der Bestimmung der *Gesamt-* oder *wasserlöslichen Phosphorsäure*) wird nunmehr eine Lösung verwendet, die 1,12 g NH_4VO_3, 27 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ und 250 ml Salpetersäure (D 1,38—1,40) im Liter enthält. Zur Bestimmung der *citratlöslichen Phosphorsäure* dient eine Reagenslösung

mit 1,12 g NH_4VO_3, 50—55 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$ und 150 ml Salpetersäure (D 1,38—1,40)/l. Der Salpetersäurezusatz hat die Aufgabe, bei Proben mit weniger als 8 mg P_2O_5 die störende Wirkung der Kieselsäure zu eliminieren. Für die Ausführung der Farbreaktion werden jeweils 80 ml der Probelösung mit 20 ml Reagenslösung gemischt. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Jap. Analyst **7**, 571—578 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Superphosphate Manufacturers Association (Japan). K. Machner

Eine gravimetrische Form der Wilson-Methode[1] *zur Bestimmung von Phosphor in Düngemitteln, Futtermitteln und Nahrungsmitteln* wird von C. H. Perrin[2] beschrieben. Hierbei wird der Chinolinphosphomolybdatniederschlag nach Trocknen bei 250° C als $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$ (3,2074% P_2O_5) ausgewogen. Dieses Verfahren erzielt sehr genaue Ergebnisse (Fehler einige hunderstel Prozente) und zeigt nur relativ geringe Abweichungen in Gegenwart von Ionen, wie Sulfat, Fluorid, Eisen, Silicat, Mangan, Kupfer usw. — *Herstellung der Probelösung.* Eine genau abgewogene 2 g-Probe füllt man in einen sorgfältig getrockneten und gewogenen 500 ml-Kolben ein. Bei Anwesenheit von organischen Verbindungen kocht man vorsichtig 30—45 min mit 30 ml Salpetersäure, läßt etwas abkühlen und versetzt mit 10 ml 70—72%iger Perchlorsäure. Man kocht sehr vorsichtig, bis die Lösung farblos ist und dichter weißer Nebel entsteht (auf keinen Fall bis zur Trockne abrauchen!), kühlt ab und verdünnt mit etwa 400 ml Wasser. Der Kolben wird gewogen und der Prozentgehalt der Probe in der Lösung berechnet. Proben mit nur geringem Gehalt an organischer Substanz kocht man mit 30 ml Salpetersäure und 5 ml Salzsäure. Wasserlösliche Salze erfordern keine Vorbehandlung. — *Arbeitsvorschrift.* Man versetzt einen Teil der Probelösung (mit 40—60 mg P_2O_5) in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 200 ml Wasser und stellt die Lösung so ein, daß sie gegen Methylrot gerade sauer reagiert. (Einen etwa vorhandenen Niederschlag löst man mit einigen Tropfen verd. Salzsäure.) Nun fügt man 100 ml der Citronensäure-Molybdatlösung (Wilson[1]) zu, kocht 3 min leicht, versetzt sogleich mit 50 ml Chinolinlösung[1] und läßt unter gelegentlichem Rühren 5 min stehen. Dann kühlt man auf Zimmertemperatur, filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet bei 250° C bis zur Gewichtskonstanz. Nach Abzug eines Blindwertes wird der Prozentgehalt der Lösung an P_2O_5 berechnet. — Für Serienuntersuchungen wird eine vereinfachte Methode angegeben. Die in einer Tabelle angeführten Analysendaten zeigen, daß die bei 250° C getrockneten Niederschläge gegenüber den bei 550° C geglühten eine etwas größere Genauigkeit aufweisen.

[1] Wilson, H. N.: Analyst **79**, 535 (1954); vgl. diese Z. **147**, 371 (1955). — [2] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 758—763 (1958). Canada Packers Ltd., Toronto, Ont. (Canada). R. Wotschke

Zur Bestimmung von Harnstoff in phosphorsäurehaltigen Mischdüngemitteln werten W. A. Morgan und E. F. Harford[1] die volumetrische Urease-Methode nach E. J. Fox und W. J. Geldard[2] aus. Harnstoff wird mittels Urease in Ammoniak und Kohlendioxyd gespalten und das entstandene Ammoniak mit 0,1 n Salzsäure titriert. — *Arbeitsweise.* Man wäscht 10 g Düngemittel auf einem 15 cm-Whatman-Faltenfilter Nr. 12 mit etwa 300 ml Wasser, fängt das Filtrat in einem 500 ml-Meßkolben auf, fügt 75—100 ml gesättigte Bariumhydroxydlösung zur Fällung der Phosphate im Überschuß zu, fällt mit 20 ml 10%iger Natriumcarbonatlösung das überschüssige Barium und lösliches Calcium, füllt den Meßkolben auf und filtriert durch ein Faltenfilter wie oben. 50 ml des Filtrats (1 g der Probe) säuert

man in einem 200 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 2 n Salzsäure an (Indicator Methylrot), gibt weitere 2—3 Tr. 2 n Salzsäure zu, bläst zur Vertreibung des Kohlendioxyds 5—10 min Stickstoff oder kohlendioxydfreie Luft durch die Lösung, neutralisiert mit 0,1 n Natronlauge bis zur Gelbfärbung, fügt 20 ml einer 1%igen neutralen Ureaselösung zu, schließt den Kolben mit einem Gummistopfen und läßt 1 Std bei Zimmertemperatur stehen. Dann kühlt man die Lösung in Eiswasser ab, titriert in einem Zuge mit 0,1 n Salzsäure auf voll rot, fügt noch etwa 5 ml 0,1 n Salzsäure im Überschuß zu und merkt sich die Anzahl der titrierten Milliliter. Man fügt nun einen Tropfen n-Octanol zu, um ein Einfrieren der Lösung zu verhindern, und vertreibt das aus der Hydrolyse des Harnstoffs entstandene Kohlendioxyd durch Einblasen von Stickstoff in etwa 5 min. Den Überschuß an Salzsäure titriert man nunmehr mit 0,1 n Natronlauge bis zum Umschlag auf Gelb zurück. Der Harnstoffgehalt in Prozenten berechnet sich aus Millilitern 0,1 n Salzsäure — Millilitern 0,1 n Natronlauge · 0,3003/1 g. Die Genauigkeit der Methode ist bei einem Harnstoffgehalt von 1—10% zufriedenstellend. Zugefügte Chemikalien, wie Kalkstickstoff, Borax, Kupfersulfat, Zinksulfat, Mangansulfat, Ammoniumnitrat, Uramit und Sulfomag stören die Bestimmung nicht.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 637—639 (1958). E. I. du Pont de Nemours & Co. Wilmington, Del. (USA). — [2] Ind. Engng. Chem. **15**, 743 (1923); vgl. diese Z. **69**, 181 (1926). W. Grütz

Zur Bestimmung von Mikrogrammengen Chlor, Brom und Jod in Zinksulfidphosphoren verwenden J. F. Cosgrove, R. P. Bastian und G. H. Morrison[1] die *Radioaktivierungsanalyse* mit Neutronen. Wegen der Aktivierung des Zinks und des Schwefels, die neben der Aktivierung der Halogene verläuft, ist die Halogenbestimmung durch γ-Spektroskopie nicht möglich. Zur Chlorbestimmung wird der ^{38}Cl-Gehalt (Halbwertzeit 37,3 min), zur Brombestimmung der ^{80} Br- und der ^{82}Br-Gehalt (Halbwertszeiten 4,6 bzw. 35,9 Std) und zur Jodbestimmung der ^{128}J-Gehalt (Halbwertszeit 25 min) nach chemischer Abtrennung mit Trägern ermittelt. Die Nachweisempfindlichkeiten betragen 1 μg für Chlor und Jod und 0,001 μg für Brom wenn 0,5—1 g des zu untersuchenden Zinksulfides 24 Std lang mit $3{,}4 \cdot 10^{12}$ Neutronen/sec/cm^2 im Reaktor bestrahlt werden und zwischen dem Zeitpunkt der Herausnahme der Probe aus dem Reaktor und der Aktivitätsbestimmung der chemisch aufgetrennten Halogenide 3 Std vergehen. Wird für die chemische Trennung der Halogenide weniger Zeit benötigt — befindet sich das chemische Laboratorium also am Ort des Reaktors — so würden die Nachweisempfindlichkeiten für Chlor 0,005 μg, für Brom etwa 0,001 μg und für Jod 0,004 μg bei sonst gleichen Bedingungen betragen. Die Genauigkeit der Bestimmung liegt bei $\pm$ 3,5%. — *Ausführung der Trennung der Halogenide.* Das im Reaktor bestrahlte Zinksulfid wird am Rückflußkühler in 30 ml Wasser, 5 ml konz. Salpetersäure und bei Anwesenheit von je 20 mg Chlorid, Bromid und Jodid als Träger gelöst, bis sich aller Schwefel abgeschieden hat. Man kühlt mit Eiswasser, bringt 20 ml Tetrachlorkohlenstoff durch den Rückflußkühler in den Kolben, filtriert und schüttelt in einem Scheidetrichter. Man wiederholt die Extraktion mit frischen 20 ml CCl_4 und verwahrt die wäßrige Phase für die Brom/Chlor-Trennung. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit 50 ml Wasser, die 1—2 ml einer 1%igen Hydroxylaminsulfatlösung und 1 mg Bromid als Träger enthalten, geschüttelt und diese Reinigung der organischen Phase wird wiederholt. Man nimmt das Jod als Jodid in 20 ml Wasser auf, indem man tropfenweise eine 1%ige Natriumsulfitlösung zu gibt, bis die organische Phase entfärbt ist, setzt einige Tropfen Salpetersäure zu und fällt als Silberjodid mit 0,1 n Silbernitratlösung. Nach Zentrifugieren und Waschen wird getrocknet, gewogen und die Aktivität bestimmt. Die Ausbeute beträgt etwa 40%. — Zur

Bromid-Abtrennung reinigt man die zurückbehaltene wäßrige Phase mit CCl_4 vom Jod (2 mal 20 ml). Man fügt nun 20 ml CCl_4 und tropfenweise eine 1 n Kaliumpermanganatlösung zu, bis die Rosafärbung in der wäßrigen Phase bestehen bleibt. Diese Behandlung wird mit neuen 20 ml CCl_4 wiederholt. Aus den vereinigten Extrakten wird das Brom in 20 ml Wasser übergeführt, das 1—2 ml 1%ige Hydroxylaminsulfatlösung enthält und wie oben als Silberbromid zur Aktivitätsbestimmung gebracht. Die Ausbeute beträgt hier 65%. — Zur *Chlorid-Abtrennung* wird mit dem gleichen Volumen konz. Salpetersäure versetzt und aus dem ursprünglichen Kolben abdestilliert. Die ersten Milliliter des Destillates werden verworfen. Die folgenden 20 ml des Destillates werden mit Wasser verdünnt und das Chlor als Silberchlorid wie oben zur Aktivitätsbestimmung gebracht. Die Ausbeute beträgt hier 75%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1872—1874 (1958). Sylvania Electric. Prod. Inc., Bayside, N. Y. (USA). KLAUS BRODERSEN

Eine neue Arbeitsweise für die komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium nebeneinander in Hochofenschlacken und feuerfestem Material teilt V. KUHN[1] mit. Grundlage des vorgeschlagenen Verfahrens ist die Entfernung der störenden Elemente durch Ausschütteln mit Acetylaceton und Diäthyldithiocarbaminat in Chloroform und die anschließende Titration des Calciums mit ÄDTA und 2-Hydroxyl-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoesäure als Indicator[2]; Magnesium wird in bekannter Weise mit Eriochrom-Schwarz T bestimmt. — *Arbeitsvorschrift.* 200 mg feuerfestes Material oder 100 mg Schlacke werden nach dem Aufschluß in einen Schütteltrichter übergeführt und die saure Lösung wird mit 25%iger Natriumacetatlösung auf p_H 4,8—5 eingestellt. Man schüttelt zuerst zweimal mit je 5 ml Acetylaceton und 10 ml Chloroform aus und daran anschließend noch zweimal mit 5 ml einer 5%igen Lösung von Diäthyldithiocarbaminat (Natriumsalz) und 10 ml Chloroform. Nach zweimaligem Nachwaschen mit Chloroform gibt man die wäßrige Phase in einen 200 ml-Erlenmeyer-Kolben, neutralisiert mit 5 n Natronlauge, gibt noch 1 ml Überschuß hinzu und versetzt mit 1 ml 2%iger Kaliumcyanidlösung. Nach 5 min wird die Lösung mit 50—100 mg Indicator (1%ig in festem Natriumchlorid) versetzt und sofort mit 0,025 n ÄDTA-Lösung von Rot nach Blau titriert. Zur Bestimmung des Magnesiums wird diese Lösung mit 1 n Salzsäure bis zum Umschlagspunkt von Blau nach Rot neutralisiert und dann Magnesium unter Zugabe von Eriochromschwarz T und Ammoniakpuffer in bekannter Weise mit 0,025 n ÄDTA-Lösung bestimmt.

[1] Chim. analytique **40**, 340—344 (1958). Centre Techn. Ind. Fonderie. — [2] PATTON, J., u. W. REEDER: Analyt. Chemistry **28**, 1026 (1956); vgl. diese Z. **155**, 354 (1957). H. SPECKER

Die aufeinanderfolgende volumetrische Bestimmung von Eisen(III), Aluminium, Calcium und Magnesium neben Mangan(II) mit CyDTA (= 1,2-Cyclohexandiamintetraessigsäure) und ÄDTA in *basischer Siemens-Martin-Ofenschlacke* beschreibt Y. ENDO[1]. Zunächst wird in einer Probelösung das Fe^{3+} bei p_H 1,5—2,0 mit 0,05 m CyDTA-Lösung und Salicylsäure als Indicator bestimmt. Anschließend wird Aluminium nach Zusatz von 1 ml 0,05 m Cu-Lösung bei p_H 2,0—2,2 (bei höheren p_H-Werten stört das Mn^{II}) mit 0,05 m CyDTA-Lösung und 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) als Indicator titriert. Der Verbrauch an CyDTA gibt die Summe Al + Cu. Nun wird die Lösung geteilt. In der einen Hälfte wird nach dem Maskieren von Mn^{II} mit ÄDTA das Calcium bei p_H 3,5—4,2 als Oxalat gefällt und mit $KMnO_4$ bestimmt. Zur zweiten Hälfte der Lösung wird Triäthanolamin gegeben, alkalisch

gemacht und mit einem Überschuß KCN versetzt (Mn^{II} wird hierbei wieder maskiert, ebenso Cu^{II}). Danach wird bei p_H 9,5—10,0 mit 0,05 m ÄDTA-Lösung gegen Eriochromschwarz T die Summe Ca + Mg und damit auch der Mg-Gehalt selbst bestimmt. Hier ist allerdings zu berücksichtigen, daß aus dem Cu^{II}-CyDTA durch KCN eine dem bekannten Cu-Gehalt äquivalente Menge CyDTA frei wird, die mit Ca^{2+} und Mg^{2+} stöchiometrisch reagiert. Sie ist deshalb dem Verbrauch an 0,05 m ÄDTA für Ca + Mg zuzuzählen. Bei diesem Verfahren muß das Molverhältnis Mn/Al unbedingt > 1 sein, die Mangankonzentration soll jedoch 15 mg nicht überschreiten. Der Zeitbedarf für eine Analyse beträgt 40—50 min.

[1] Jap. Analyst **7**, 611—616 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.). Kawasaki Steel Corp. (Japan). E. Bankmann

Zur Bestimmung der durch Adsorption festgebundenen Alkalien (vorwiegend KOH) im synthetischen Braunstein haben Z. Řezáč und M. Adamec[1] die bisher angewendete Reduktion der Probe mit Wasserstoff bei 500° C durch die viel einfacher durchzuführende Reduktion mit Kohlenstoff ersetzt. Man laugt nach vollzogener Reduktion mit Wasser aus und titriert die in die Lösung übergegangenen Alkalien mit Salzsäure gegen den Tashiro-Indicator. — *Ausführung.* Man mischt im Platintiegel 1 g der zu untersuchenden Probe mit 1,5 g fein gepulvertem, reinem Kohlenstoff (für die Spektralanalyse; gesiebt durch 50 DIN-Sieb) und bedeckt das Gemisch noch mit 0,5 g Kohlenstoff. Der Tiegel wird 10 min lang im Silitofen bei 800° C geglüht. Nach dem Abkühlen gibt man den Tiegel in einen 250 ml-Becher, fügt 100 ml Wasser hinzu und kocht etwa 15 min lang, entfernt den Tiegel und füllt die Lösung samt dem Bodensatz im 500 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke auf. Man läßt absitzen, entnimmt 50 ml der überstehenden klaren Flüssigkeit, fügt 5 Tr. Tashiro-Indicator zu und titriert mit 0,1 n Salzsäure bei fortschreitend steigender Temperatur (zum Titrationsende soll die Lösung bis zum Kochen gebracht werden). Das Titrationsergebnis drückt man als Prozente KOH aus. — Die bei dem besprochenen Bestimmungsverfahren erzielten Ergebnisse weichen von den Ergebnissen der Methode des Staatshüttenlaboratoriums (Reduktion mit Wasserstoff) um etwa $\pm$ 0,5% (relativ) ab.

[1] Chem. Listy **52**, 2006—2007 (1958) [Tschechisch]. Verein f. chem. u. metallurg. Produktion, Ústí n. L., (Außig/E.) (ČSR). M. Hřivnáč

Ein spektralanalytisches Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen Bariumsulfat im Elektrodenmaterial für Bleiakkumulatoren beschreiben F. F. Mislavskaja und Š. G. Melamed[1]. Schon Gehalte von $1 \cdot 10^{-4}$ % $BaSO_4$ im Elektrodenmaterial verkürzen die Lebensdauer von Bleiakkumulatoren um 20—30%. Nach dem beschriebenen Verfahren können Gehalte von $1 \cdot 10^{-4}$ $BaSO_4$ ($= 6 \cdot 10^{-5}$ % Ba) mit $\pm$ 15% rel. Fehler erfaßt werden. Aus einer im Kohlelichtbogen befindlicher Schmelze von Bleioxyden und Barium verdampfen die ersteren gleichzeitig mit dem Barium. Sobald sich jedoch elementares Blei gebildet hat, verdampft zunächst nur Blei und dann erst Barium. Wegen dieses differentiellen Verdampfens reichert sich das Barium an und kann etwa 120 sec nach dem Einschalten des Bogens bestimmt werden. Der Augenblick, in dem das Blei verdampft ist, gibt sich durch Spannungsabfall an den Elektroden zu erkennen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, (453—454 (1958) [Russisch]. Filiale d. wiss. Forsch.-Inst. f. Akkumulatoren (UdSSR). O. Gautsch

Die Beeinflussung der wichtigsten Lanthanoxydbanden durch Brenngaszusammensetzung, Lösungsmittel und Fremdionen haben O. Menis, T. C. Rains und J. A. Dean[1] untersucht. Durch Zugabe von Methanol, Äthanol und Isopropanol

zur wäßrigen Salzlösung wird eine ganz erhebliche Intensitätssteigerung beobachtet, deren Charakteristik oberhalb 50% Alkohol aber so steil ist, daß die Analysengenauigkeit durch geringe Schwankungen in der Zusammensetzung des Lösungsmittels beeinflußt wird. Für die Analyse von *Lanthan in Gläsern, Uran, Thoriumoxyd* usw. wird deshalb als Lösungsmittel Methanol-Wasser (1:1) vorgeschlagen. Die Intensität des Bandenkopfes bei 560 mμ ist dann immer noch 5mal stärker als bei Versprühen einer wäßrigen Lösung. Al, Co, Cu, Cr, Ni, Mn, Ti, Zr und Th vermindern die Intensität von Lanthan. Th, U und die Übergangselemente verstärken den Untergrund im Spektrum. Es werden noch weitere Hinweise auf Störungen gegeben, die aber ziemlich schwach sind und sich alle durch die Aufstellung von Konzentrationsreihen unter Verwendung von Standardsubstanzen eliminieren lassen. Im allgemeinen sind Störungen bei der höheren Wellenlänge von 743 mμ kleiner.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 179–189 (1958). Nat. Lab. Oak Ridge and Univ. Knoxville, Tenn. (USA). S. Eckhard

Über die Bestimmung von Tantal und Niob in Titandioxydpigmenten berichtet L. G. Stonhill[1]. Tantal und Niob werden vom Titan an einer Cellulosesäule nach R. A. Mercer und R. A. Wells[2] getrennt. Kleine Mengen beider Metalle werden dann nach E. C. Hunt, A. A. North und R. A. Wells[3] papierchromatographisch bestimmt. Höhere Gehalte können nach E. C. Hunt und R. A. Wells[4] mit Pyrogallol oder nach A. E. O. Marzys[5] mit Pyrogallol für Tantal und mit einem Thiocyanat-Acetonreagens für Niob bestimmt werden. Es wird jedoch empfohlen, die Titandioxydeinwaage auf 2 g zu erhöhen.

[1] Analyst **83**, 642–644 (1958). Laporte Titanium Ltd. Luton, Bed. (England). — [2] Analyst **79**, 339 (1954); vgl. diese Z. **144**, 373 (1955). — [3] Analyst **80**, 172 (1955); vgl. diese Z. **151**, 59 (1956). — [4] Analyst **79**, 345 (1954); vgl. diese Z. **144**, 370 (1955). — [5] Analyst **79**, 327 (1954); **80**, 194 (1955); vgl. diese Z. **148**, 227 (1955/56). H. Zimmer

Die spektrochemische Bestimmung von Germanium in Teeraschen behandelt M. Malinek[1]. Zur Anregung des pulverisierten Materials dient ein Gleichstromdauerbogen, 300 V., 9 Amp. zwischen Graphitelektroden. Der Eisengehalt der Teeraschen wird zunächst chemisch bestimmt und durch Zugabe von Fe_2O_3 auf 50% aufgefüllt, so daß bei der jetzt definierten Fe-Konzentration Eisen als Bezugselement dienen kann. Die Proben werden mit gleichen Teilen Graphit und $CaCO_3$ vermengt und in die Bohrung der unteren Graphitelektrode eingefüllt. Analysenlinienpaar ist Ge I 2561,18/Fe I 2645,43 Å. Intensitätsschwankungen im Lichtbogen betreffen sehr gleichmäßig beide Analysenlinien, und die Eichkurve ist praktisch geradlinig und gut mit Meßpunkten belegt. Die Standardabweichung wird zu 8,6% angegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 502–504 (1958). Metallurg. Inst., Čsl. Acad. Sci., Prag (ČSR). J. van Calker

Eine Schnellmethode der Selenbestimmung in Materialien der Schwefelsäurefabrikation beschreibt F. N. Kel'man[1]. Die Methode beruht auf der thermischen Abtrennung des Selens nach Oxydation mit Stickoxyden und Luft als SeO_2 und anschließender jodometrischer Titration. — *Arbeitsweise.* Man schiebt das Schiffchen mit der Einwaage in das Rohr eines elektrisch geheizten Verbrennungsofens, durch das man einen Luftstrom leitet, der mit Stickoxyden beladen ist. Die Stickoxyde stellt man durch Eintropfenlassen einer gesättigten Natriumnitritlösung in konz. Schwefelsäure dar. An das andere Ende des Ofens schließen sich ein Kühler und ein Auffanggefäß mit etwa 1,5 g Watte an, in denen Selendioxyd kondensiert und zurückgehalten

wird. Man bringt den Ofen auf etwa 750° C. Nach Beendigung der Verbrennung spült man den Kühler und das Absorptionsgefäß mit heißem Wasser aus, so daß man nicht mehr als 180 ml Lösung erhält. Die Watte gibt man mit in die Lösung. Man neutralisiert die Lösung mit Ammoniak gegen Phenolphthalein, entfärbt mit 2—3 Tropfen Salpetersäure (D 1,4) und gibt noch einen Überschuß von 3 ml der Säure dazu. Man erhitzt dann mit 3—7 g Harnstoff auf 80° C, um Nitrit zu entfernen, kühlt innerhalb von 10 min auf 20—25° C ab, gibt 3—5 g KJ hinzu und läßt 3—5 min stehen. Dann verdünnt man mit 120 ml Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung. Der Farbumschlag geht von Blau oder Violett nach Rotorange. Bei p_H 0,9—1,1 stören Tellur und Arsen die Bestimmung nicht. Eine Bestimmung dauert 1,5—2 Std. Das Verfahren ist der üblichen Methode durch Säureaufschluß, z. B. bei der Analyse von Schwefelkies vorzuziehen. Die Resultate stimmen mit den nach anderen Verfahren erhaltenen Zahlen gut überein.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1061—1064 (1958) [Russisch]. Samojlov-Inst. f. Düngemittel und Insecticide. H. Nieswand

Die spektrochemische Analyse von Pflanzenasche auf bestimmte Elemente hoher und niederer Konzentration unter Verwendung eines stromkonstanten Generators behandeln A. Strasheim und R. J. Keddy[1]. Nach allgemeinen Ausführungen über die Wechselwirkungen der Analysenbestandteile, die gerade die Analyse von Pflanzenmaterial sehr erschweren, und auch durch spektrochemische Puffer nur unvollkommen eliminiert werden können, gehen die Verff. auf Fehlerquellen ein, die durch Stromschwankungen bei Anregung im Gleichstrombogen auftreten können. Bei Verwendung eines Satzes von Batterien von 220 V oder eines 3-Phasen-Quecksilberdampfgleichrichters von 230 V erhalten die Verff. einen Strom, der von etwa 13 Amp. bei der Zündung, in den ersten 40 sec auf etwa 11 Amp. absinkt. Dann folgt bis ungefähr 100 sec ein Wiederansteigen auf fast 12 Amp. und schließlich bis zum Abschalten nach 3 min ein Absinken des Stromes auf etwa 10 Amp. Bei dem mit einem stromkonstanten Generator betriebenen Lichtbogen dagegen bleibt der Strom von der Zündung bis zum Abschalten konstant bei 10 Amp. Leider gehen die Verff. auf die physikalischen Unterschiede zwischen derartig stabilisierten und zeitlich veränderlichen Lichtbögen nicht ein. Es wird lediglich noch über Versuche mit Kohle- und Graphitelektroden verschiedener Formen und Abmessungen berichtet. Aus tabellarischen Zusammenstellungen ergibt sich dann ohne nähere Begründung, daß die am besten zufriedenstellenden Ergebnisse mit dem stromkonstanten Lichtbogen erhalten wurden. Als obere Elektrode bewährte sich ein gereinigter Kohlestift mit kugelförmiger hinterdrehter Kuppe von 5 mm ⌀. Als untere Elektrode dient ein hochgereinigter Graphitstift von 6 mm ⌀ und etwa 38 mm Länge, der am oberen Ende auf eine Länge von 8 mm auf 4 mm ⌀ verjüngt ist, mit einer Bohrung von 8 mm Tiefe und 2 mm ⌀, in welche die Probe eingebracht wird. Diese untere, die Probe tragende Elektrode ist als Anode geschaltet. Der Elektrodenabstand ist nicht angegeben. Ein mittlerer Bereich von 4 mm des anodenseitigen Lichtbogens wird photographiert. Die Ergebnisse werden diskutiert für K, Mg, Na, Ca, Ba, Sr, Mn, Fe, Al und Cu.

[1] J. South African chem. Inst. **11**, 21—32 (1958). Nat. Physic. Res. Lab. Pretoria (Südafrika). J. van Calker

Zur Bestimmung von DDT in pflanzlichem Material und in Bodenproben geben J. T. Martin und R. F. Batt[1] ein Makro- und ein Mikroverfahren an. Beide Methoden beruhen auf der schon früher von M. S. Schechter, S. B. Soloway, R. A. Hayes und H. L. Haller[2] sowie E. T. Illing und W. H. Stephenson[3] beschriebenen Nitrierung von DDT mit nachfolgender Farbreaktion des

Nitroproduktes durch Einwirkung äthanolischer Kalilauge. Während man mit der Makromethode DDT-Mengen von 0—350 μg bestimmen kann, eignet sich das Mikroverfahren für DDT-Mengen von 0—30 μg. — *Ausführung. a) Makromethode.* Die zu untersuchenden Materialien [Blätter (10 g), Getreide (50 g), Früchte (50 g), Bodenarten (20 g)] werden mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. Die Extrakte läßt man zur Entfärbung und Entfernung von Wachs eine Säule von aktiviertem Aluminiumoxyd passieren, schließt gegebenenfalls eine Oxydation mit saurer Permanganatlösung an und verdampft dann zur Trockne (ausführliche Angaben im Original). Man übergießt den Rückstand mit 2 ml Nitriersäure (gleiche Volumenteile rauchende Salpetersäure und konz. Schwefelsäure) und erhitzt die Mischung 10 min in einem siedenden Wasserbad. Danach kühlt man ab, fügt langsam 10 ml dest. Wasser hinzu, kühlt wiederum und neutralisiert mit 4 n Kalilauge bis zur beginnenden Blaufärbung von Lackmuspapier; schließlich gibt man 2 Tr. 4 n Kalilauge im Überschuß hinzu. Die laufend gekühlte Mischung spült man mit 5 ml dest. Wasser und 15 ml Tetrachlorkohlenstoff in einen Scheidetrichter über, den man 30 sec kräftig schüttelt. Nach weiterem Extrahieren mit zwei 5 ml-Portionen Tetrachlorkohlenstoff wäscht man die vereinigten Extrakte 2 mal mit je 5 ml dest. Wasser und zieht dann den Tetrachlorkohlenstoffextrakt ab, der über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet wird. Der Extrakt wird durch Destillation auf etwa 5 ml eingeengt und schließlich bei 35° C mit dem Luftstrom auf 0,5 ml eingedunstet. Man versetzt nun mit 10 ml einer 5%igen äthanolischen Kalilauge, schwenkt die Mischung 15 sec und mißt nach 5 min die Absorption bei 600 mμ. — *b) Mikromethode.* Den Rückstand des gereinigten und eingedampften Extraktes versetzt man mit 1 ml Nitriersäure und erhitzt das Reaktionsgemisch 10 min in siedendem Wasser. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ml dest. Wasser hinzu und macht mit 4 n Kalilauge schwach alkalisch. Die Mischung wird 30 sec mit 10 ml Benzol kräftig geschüttelt, der benzolische Extrakt 2 mal mit je 3 ml dest. Wasser gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und in einen graduierten Schüttelzylinder von 25 ml Inhalt gegeben. Das Trockenmittel wird mit wenig Benzol nachgewaschen und die Lösung im Zylinder zu 10 ml mit Benzol aufgefüllt. Nach dem Zugeben von 5 ml 5%iger äthanolischer Kalilauge und Vermischen mißt man nach 5 min bei 600 mμ.

[1] Analyst **83**, 340—344 (1958). Research Station, Long Ashton, Bristol (England). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 704 (1945). — [3] Analyst **71**, 310 (1946). B. Schühlein

Über die spektroskopische Bestimmung von Arsen in Anthrazit-Kohlenaschen berichten R. H. Hall und H. L. Lovell[1]. Sie haben eine Methode ausgearbeitet, bei der die Probe in einer Heizelektrode mit Hilfe von Gleichstrom im Lichtbogen verdampft wird (Stromstärke und Spannungsabfall sind mit 15 Amp. bzw. 40—50 V angegeben). Als innerer Standard wird Antimon verwendet. Zur quantitativen Auswertung werden die Arsenlinie bei 2349,84 Å und die Antimonlinie bei 2612.30 Å herangezogen. — *Ausführung.* Die feingemahlene Kohlenprobe (< 200 mesh) wird in einem Muffelofen bei 750° C verascht (dabei verliert die Probe etwa 10% ihres

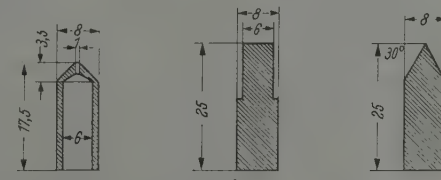


Abb. 1 a—c. Heizelektroden zur spektroskopischen Arsenbestimmung in Kohlenaschen nach Hall u. Lovell

Arsengehalts). 100 mg der Kohlenasche werden auf Glanzpapier mit 100 mg Standardgemisch (pulverisierte Elektrodenkohle, die 0,4% Sb_2O_3 enthält) innig vermischt und quantitativ in die Heizelektrode (Abb. 1 a) eingebracht. Nachdem der Elektrodenpflock (Abb. 1 b) eingesetzt worden ist (die stufenförmig abgesetzte obere Pflocklänge ist variabel gehalten; sie beträgt 7,5 mm bei der Analyse von Kohlenaschen und 11 mm für die Standardproben), werden Heizelektrode (als Anode) und Gegenelektrode (Abb. 1 c) (als Kathode) auf die optische Achse ausgerichtet (Elektrodenabstand 2,5 mm) und der Lichtbogen gezündet, wobei gleichzeitig auch der Verschluß geöffnet wird (Belichtungszeit 40 sec). Für die bei 2349,84 Å erhaltene Arsenlinie (Gesamtintensität) muß die durchschnittliche Untergrundabsorption auf beiden Seiten der Linie berücksichtigt werden. An Hand einer Eichkurve (für einen Konzentrationsbereich von 0,0025—0,04% As_2O_3) wird ausgewertet. Zum Aufstellen der Eichkurve wird plastischer Ton als Trägersubstanz verwendet, der vorher 1 Std bei 850° C entwässert worden ist. Die Genauigkeit der Methode ist mit 5—10% angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1665—1669 (1958). State Univ., University Park, Pa. (USA). K. Machner

Entwicklung und Stand der papierchromatographischen Verfahren zur Trennung der Chloroplasten-Pigmente werden von Z. Šesták[1] zusammenfassend dargestellt. Der Bericht enthält neben einer ausführlichen tabellarischen Übersicht über die bisher bekannt gewordenen Arbeiten Beispiele zum Einfluß der Laufmittelpolarität auf die R_f-Werte und auf den erzielbaren Trenneffekt. Mit völlig unpolaren Laufmitteln (Petroläther u. a.) werden nur die Carotine transportiert; in stark polaren Laufmitteln (Aceton, Alkohol) wandern sämtliche Pigmente mit der Laufmittelfront. Bei mittleren Zusammensetzungen beobachtet man — nach steigenden R_f-Werten geordnet — Flecken von Chlorophyll b, Chlorophyll a, Pheophytinen und Carotinen. Die Xanthophylle treten je nach dem Laufmittel in einem oder mehreren Flecken auf. — Eine Systematik des chromatographischen Verhaltens von Plastidenpigmenten läßt sich wegen der Mannigfaltigkeit des Probenmaterials und der Arbeitsbedingungen zur Zeit nicht geben. Dessen ungeachtet haben sich die behandelten Verfahren in vielen Zweigen der reinen und angewandten Biologie, der Lebensmittelchemie und Pharmazie als brauchbar erwiesen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 293—308 (1958). Inst. Biol., Akad. Wiss., Prag (ČSR). H. Hartkamp

Den Metallgehalt von Siccativen (Trocknungsbeschleunigern für Lacke) ermitteln C. A. Lucchesi und C. F. Hirn[1] chelatometrisch ohne Zerstörung oder Abtrennung des organischen Bestandteils, indem sie die Probe in Benzol-Alkohol lösen, Äthylendiamintetraacetat (ÄDTA) im Überschuß hinzufügen und mit Zinkchlorid zurücktitrieren. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,2 g Einwaage in 2 ml Benzol, verdünnt mit 50 ml Alkohol, fügt 40 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung, 10—15 ml Pufferlösung (350 ml konz. Ammoniak und 54 g Ammoniumchlorid im Liter) und 0,2 g Indicatorpulver (0,2 g Eriochromschwarz T mit 100 g Natriumchlorid verrieben) hinzu und titriert mit 0,01 m Zinkchloridlösung bis zum Umschlag nach Rot. *Calcium, Kobalt und Zink* lassen sich so ohne weiteres bestimmen; bei Co muß man indes gegen Ende möglichst schnell titrieren, weil sich sonst zu früh der ziemlich stabile Co-Farbstoffkomplex bildet. Liegt ein *bleihaltiges Siccativ* vor, so setzt man eine Spatelspitze Weinsäure, bei *manganhaltigem Siccativ* etwa 0,1 g Ascorbinsäure vor der Pufferlösung zu.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1877—1879 (1958). Sherwin-Williams Co., Chicago, Ill. (USA). F. Neumann

Die Zinkbestimmung in Kautschuk ist mit großer Genauigkeit nach S. Urbasch[1] möglich, wenn man, wie F. Oehlmann[2] empfiehlt, deren durch die Anwesenheit von Salzen bedingten Schwierigkeiten durch Anwendung eines Ionenaustauschers behebt. Die in $5 \times 5 \times 5$ mm-Schnitzel zerkleinerte Probe verbrennt man vorsichtig in einem 65 mm weiten Porzellantiegel und beendet die Verbrennung schließlich im Muffelofen bei 750° C. Die Asche bringt man nach dem Auskühlen des Tiegels mit Hilfe von 30 ml konz. Salzsäure und 10 Tr. 30%igem Hydrogenperoxyd in einen 250 ml-Kolben, dessen Inhalt man 5 min zum Sieden erhitzt, um alles (nicht störende) Eisen zu lösen. Man filtriert rasch durch einen Frittentiegel 1 G 3 und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit 10 ml 5n Salzsäure. Liegt viel Kieselsäure vor, so muß man vor dem Filtrieren den Kolbeninhalt zur Trockne mit Salzsäure eindampfen. Das Filtrat engt man auf 30 ml ein und verdünnt es mit 20 ml Wasser. Das nun 3n salzsaure Filtrat gibt man auf eine Wofatit L 150-Säule (14×2 cm), die vorher mit 150 ml 3n Salzsäure zu regenerieren ist. Sind größere Eisenmengen vorhanden, regeneriert man mit 200 ml Säure. Sobald die Probelösung durchgelaufen ist, eluiert man das Zink aus der Säule mit 100—150 ml 0,05n Salzsäure mit einem Durchsatz von 270 ml je Stunde. Im Eluat ermittelt man das Zink titrimetrisch mit Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung nach Urbasch[1]. Die Methode ist für rasche Betriebsanalysen geeignet.

[1] Chemiker-Ztg. **46**, 54 (1922). — [2] Chem. Průmysl **8**, 44—46 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Deutsches Amt f. Material- u. Warenprfg., Halle (Saale).

H. Freytag

Die polarographische Bestimmung des freien Schwefels in Kautschuk und Gummi-Chemikalien hat O. Rozací[1] durch die Wahl eines geeigneten Mediums im Vergleich zu den bisherigen Bestimmungsweisen[2] verbessert. Die neue Methode kann auch zur Ermittlung des freien Schwefels in manchen anderen technischen Chemikalien benutzt werden. — *Ausführung.* Etwa 0,3 g der zu untersuchenden Gummiprobe extrahiert man 6 Std lang mit Aceton, verdampft den Extrakt zur Trockne und löst den Rest in 5 ml reinem Pyridin auf. Danach gibt man die Elektrolytlösung (10 ml 0,3m Ammoniumacetatlösung in Eisessig + 2—3 Tr. 1%ige Lösung von Gelatine in Eisessig + 10 ml Methanol) zu, entfernt den Sauerstoff vollkommen durch Einleiten von Stickstoff und polarographiert bei 25° C im Bereich von $-0{,}2$ bis $-0{,}8$ V ($t = 2{,}8$ sec; Reservoirhöhe 40 cm; $m = 4{,}1$ mg Hg/sec; Galvanometerempfindlichkeit $3{,}4 \cdot 10^{-9}$ Amp.). Zur Untersuchung von Chemikalien löst man 0,2—1 g Probe in 5—10 ml Pyridin und versetzt mit 25—50 ml Elektrolyt. Im Konzentrationsbereich bis 100 mg S/l besteht lineare Abhängigkeit der Stufenhöhe von der S-Konzentration. Die Eichkurve soll trotzdem nur bis 10 mg S/l aufgestellt werden, da sich bei höherer Konzentration auf der Oberfläche des Quecksilbertropfens der Elektrode HgS zu bilden beginnt. Die Stufenhöhe des Schwefels hängt sehr deutlich von dem Methanolgehalt des Elektrolyts ab; die angeführte Methanolmenge muß deswegen immer streng eingehalten werden. Die Temperaturabhängigkeit der Stufenhöhe beträgt unter den Bedingungen der Arbeitsvorschrift 2% je Grad Celsius. Die Analysenergebnisse sind auf mindestens $\pm$ 3% reproduzierbar. Die gewöhnlich benutzten schwefelhaltigen Vulkanisationszusätze beeinträchtigen die polarographische Bestimmung nicht, mit Ausnahme größerer Konzentrationen an Tetramethylthiuramdisulfid, die stören.

[1] Chem. Průmysl **8**, 385—387 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Gummi- und Kunstmassentechnol., Gottwaldov (ČSR). — [2] Proske, G. H.: Kautschuk und Gummi **16**, 13 (1940); Poulton, F. C., u. L. Tarrand: J. appl. Chem. **1**, 29 (1951); Harrison, S., u. D. Harvey: Analyst **79**, 640 (1954); vgl. diese Z. **147**, 380 (1955).

M. Hřivnáč

Eine quantitative Bestimmung von Tris-nonylphenylphosphit, welches unter dem Namen *Polygard* als *Stabilisator für synthetischen Gummi und Latex* dient, gründet A. C. Nawakowski[1] auf den phenolischen Teil der Verbindung. Nach alkalischer Verseifung mißt man entweder die Zunahme der Absorption bei 295 mμ in alkalischer Lösung gegenüber der in saurer Lösung, oder man kuppelt das Phenol mit p-Nitrobenzoldiazoniumfluoborat zu einem violetten Farbstoff und mißt dessen Absorption im sichtbaren Gebiet. Vor der sonst üblichen Bestimmung der phosphorhaltigen Komponente zeichnet sich die neue Methode durch größere Schnelligkeit aus (Zeitbedarf 0,5—1 Std) und wird nicht von anderen phosphorhaltigen Kautschukhilfsmitteln gestört — *Arbeitsweise. UV-spektrophotometrische Methode.* In einem Reagensglas läßt man 2,5 g *Latex* mit 1 ml 2,5 n Natronlauge unter Luftdurchleiten auf dem Dampfbad in 5 min zu einem dünnen Film eintrocknen. Trockenen synthetischen Kautschuk walzt man auf einem Walzenstuhl zu einer 0,1—0,15 mm dünnen Haut aus, zerschneidet diese in 1,5 mm breite Streifen und läßt auf 0,6 g davon 1 ml 2,5 n Natronlauge auftrocknen (Reagensglas). Nun fügt man in jedem Falle 25 ml Cellosolve (Äthylenglykolmonoäthyläther) hinzu und taucht 10 min in siedendes Wasser, gießt den Extrakt in einen 100 ml-Meßkolben ab und wiederholt die Extraktion (+ Verseifung) noch einmal mit 1 ml 2,5 n Natronlauge und 25 ml Cellosolve. Die vereinigten Extrakte verdünnt man mit Wasser auf 100 ml, entnimmt 2 mal 25 ml, verdünnt mit Cellosolve auf 50 ml, und zwar einmal sofort, das andere Mal nach dem Ansäuern mit 1 ml 2,5 n Schwefelsäure, und mißt von beiden Lösungen die Absorption bei 295 mμ gegen Vergleichslösungen, welche man durch 20 min langes Erhitzen von 50 ml Cellosolve mit 2 ml 2,5 n Natronlauge, Verdünnen mit Wasser auf 100 ml und weiter wie bei den Analysenlösungen bereitet. Da bei der Auswertung die ziemlich starke Untergrundabsorption berücksichtigt werden muß, ermittelt man diese, indem man den Arbeitsgang mit den Gummisorten durchmacht, bevor ihnen Polygard zugesetzt ist. — Die Erfassung beträgt 90—95%, die Standardabweichung 0,04—0,06% bei einem Polygardgehalt von etwa 1,3%. — *Colorimetrische Methode.* Wegen der höheren Empfindlichkeit genügen hier kleinere Einwaagen als bei der UV-spektrophotometrischen Methode, nämlich 0,3 g Latex oder weniger (die Einwaage soll etwa 15 mg Polygard enthalten) und 0,1 g bei trockenen Gummipräparaten. Man fügt 1 ml 0,5 n Natronlauge hinzu, läßt im Dampfbad eintrocknen, erhitzt 10 min mit 4 ml Cellosolve, dekantiert, wäscht mit 5 ml Wasser, erhitzt 5 min mit 2 ml Cellosolve + 3 ml Wasser und danach noch 3 min mit 10 ml Wasser, wäscht wieder mit Wasser, sammelt alle Extrakte und Waschwässer bis zum Gesamtvolumen von 45 ml, kühlt bis unter 20° C und versetzt mit 2 ml Phosphatpufferlösung von p_H 6,8 und 2 ml ebenfalls gekühlter Kupplungslösung (100 ml enthalten 0.29 g p-Nitrobenzoldiazoniumfluoborat und 21 ml 1 n Schwefelsäure, täglich frisch unter Kühlung bereitet). Die Kupplung verläuft in 10 min zu etwa 95%. Man fügt dann 40 ml gekühlten Alkohol und 3 ml 5 n Natronlauge hinzu, läßt auf Raumtemperatur warm werden, verdünnt mit Alkohol auf 100 ml und mißt die Absorption bei 550 mμ gegen eine Blindlösung, welche dieselben Reagentien, aber weder Gummi noch Polygard enthält. Die violette Farbe ist wenigstens 2 Tage beständig. — Bei dieser Methode ist die Untergrundabsorption praktisch ohne Bedeutung. Die Standardabweichung beträgt 0,008—0,025%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1868—1872 (1958). Naugatuck Chemical, Conn. (USA).

F. Neumann

Die Bestimmung von Maleinsäuregruppen in Polyestern ist fehlerhaft, wenn man die Einwaage in homogener Lösung mit alkoholischer Kalilauge verseift, weil dabei ein erheblicher Teil der Maleinsäure zu Buten-1,2,3,4-tetracarbonsäure dimerisiert

wird. Nach P. D. Garn und H. M. Gilroy[1] erhält man richtige Ergebnisse durch Zweiphasenverseifung bei Raumtemperatur, indem man den Polyester in Benzol oder Chloroform löst und mit wäßrigem Alkali schüttelt. — *Arbeitsweise.* Man löst eine Probe von 0,2—2 g in 100 ml Benzol oder (bei hohem Maleinsäuregehalt) Chloroform, gibt 200 ml 1 n wäßrige Kalilauge dazu, schüttelt 3 Std, läßt die Schichten sich trennen, neutralisiert von der wäßrigen Lösung 10 ml mit ungefähr 10 n Schwefelsäure gegen Methylrot, fügt 25 ml Elektrolytlösung (0,05 n Schwefelsäure und 0,2 n Tetramethylammoniumbromid in Wasser) hinzu, verdünnt auf 50 ml, füllt eine polarographische Zelle, entgast und mißt den Diffusionsstrom bei —0,40 und —0,90 V. (Daneben mißt man eine Blindlösung, welche man durch Verdünnung von 25 ml Elektrolytlösung auf 50 ml bereitet.) Die Differenz der beiden Ströme ist dem Maleinsäuregehalt proportional. Man eicht die Methode mit reinem krist. Maleinsäureanhydrid, welches man in Wasser löst (1,5 g/l); von der Lösung verarbeitet man 10 ml weiter wie oben. — Dasselbe Verseifungsverfahren eignet sich auch zur Bestimmung von Phthalsäure in Polyestern.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1663—1665 (1958). Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA). F. Neumann

Quantitative spektralanalytische Aluminium- und Titanbestimmung in Niederdruckpolyäthylen. Nach G. P. Fratkina[1] kann das als Katalysator bei der Herstellung von Polyäthylen zugesetzte $TiCl_4$ und Aluminiumtriäthyl bestimmt werden, indem man die Polyäthylenprobe mit Kohlenstoffpulver und CuO (1:1) im Achatmörser sehr sorgfältig verreibt. Als Standardsubstanzen dienen TiO_2 und Al_2O_3, die in ähnlicher Art vorbehandelt werden. Die Anregung erfolgt durch einen Wechselstromgenerator. Für die Al-Bestimmung wird die Linie Al I 2660,39 Å, für Titan die Linie Ti I 2646,64 Å verwendet. Als innerer Standard dient die Linie Cu I 2627,36 Å. Die Schwärzungskurve (ΔS: log c) verläuft linear mit einer Steigung von rund 45°. Die Standardabweichung bei Al beträgt 5,5%, bei Ti 7,3%.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1373—1374 (1958) [Russisch]. Forsch. Inst. f. polymere Kunststoffe, Leningrad (UdSSR). O. Gautsch

Über die titrimetrische Bestimmung von zweiwertigem neben dreiwertigem Titan in Normaldruckpolyäthylen-Polymerisationskatalysatoren berichten H. Martin und J. Stedefeder[1]. Zweiwertiges Titan geht in saurer Lösung (2 n Salzsäure) schon bei Zimmertemperatur nach der Gleichung: $Ti^{2+} + H^+ = Ti^{3+} + {}^1/_2\, H_2$ quantitativ in Titan(III) über, das in bekannter Art, z. B. durch Titration mit $FeCl_3$-Lösung bestimmt werden kann. Enthält die Probe von vornherein auch dreiwertiges Titan, so wird dieses mitbestimmt und der Verbrauch an Oxydationsmittel entspricht der Summe $Ti^{II} + Ti^{III}$. Die Neigung des Ti^{II}, nach der obigen Gleichung spontan in Ti^{III} überzugehen, hängt neben der Wasserstoffionenkonzentration vor allem von der Temperatur ab. So kann man bei tiefen Temperaturen (—70 bis —80° C) unter Zusatz von Alkohol und in Anwesenheit eines Oxydationsmittels, z. B. Fe^{III}, die Oxydation des Ti^{II} unter H_2-Entwicklung durch die unmittelbare Oxydation $Ti^{2+} + Fe^{3+} = Ti^{3+} + Fe^{2+}$ ersetzen. Titriert man jetzt mit $FeCl_3$-Lösung weiter bis zum Äquivalenzpunkt, so verbraucht man für ein ursprünglich vorhandenes Atom Ti^{II} 2 Äquiv. Oxydationsmittel, für 1 Ti^{III} aber nur 1 Äquiv. Aus den Ergebnissen der beiden Titrationen kann also die Zusammensetzung der ursprünglichen Probe berechnet werden. Die erste Titration kann entfallen, wenn der Gesamtgehalt der Probe an Titan von vornherein bekannt ist. — *Arbeitsweise.* Alle Operationen mit den luftempfindlichen Stoffen werden unter Reinststickstoff oder besser Argon ausgeführt. Titriert wird in einem 150 ml-Dreihalskolben, in dem

die Probe unter Inertgas eingewogen, in trockenen Kohlenwasserstoffen (Heptan, Fischer-Tropsch-Dieselöl u. a.) suspendiert, während 5 min auf −70° C unterkühlt und mit 10 ml trockenem und luftfreiem Äthanol durchgerührt wird. Dann versetzt man schnell mit einer bekannten, mindestens einem Reduktionsäquivalent des vorhandenen Titans entsprechenden Menge 0,1 n $FeCl_3$-Lösung in 2 n Salzsäure, taut langsam auf, gibt 50 ml luftfreie 2 n Salzsäure und einige Tropfen 0,1%ige wäßrige Methylenblaulösung zu und titriert Ti^{III} mit 0,1 n $FeCl_3$-Lösung bei 80° C bis zum Farbumschlag nach Blau oder Blaugrün. Die Kohlenwasserstoffphase stört nicht und ist am Ende völlig klar und farblos. Die Bestimmung läßt sich auch indirekt durchführen, indem man sublimiertes, luftfreies $FeCl_3$ im Überschuß (20—40%) ebenfalls bei −70° C zufügt, und das gebildete Fe^{II} nach Zugabe von 10 ml 2 n Salzsäure mit 0,1 n Cer(IV)-sulfatlösung gegen Bariumdiphenylaminsulfonat (0,1%) titriert (Farbumschlag nach Tiefviolett). Kaliumpermanganat ist wegen der Anwesenheit des Alkohols zur Titration des Fe^{II} nicht geeignet. Die mitgeteilten Ergebnisse sind vorzüglich. — Die Reaktion von $TiCl_4$ mit Dialkylaluminiumchloriden führt unter den Bedingungen der Normaldruckpolymerisation nie weiter als zum Ti^{III}, mit Aluminiumtrialkylen nie weiter als bis zum Verhältnis $Ti^{II} : Ti^{III} \approx 1 : 1$ (= Reduktionsgrad 2,5). Mit der Methode sind auch niederwertiges Chrom und Vanadium bestimmbar.

[1] Liebigs Ann. Chem. **618**, 17—23 (1958). Max-Planck-Inst. f. Kohleforsch., Mülheim-Ruhr. E. Bankmann

Zur Analyse von Amin-Formaldehydharzen besprechen J. C. Morath und J. T. Woods[1] verschiedene Methoden, welche in der Textilindustrie steigendes Interesse gewinnen. Es werden behandelt: Die Bestimmung des Aminanteiles als Harnstoff, Äthylharnstoff, Melamin und Thioharnstoff; des Formaldehyds als gesamter und freier Anteil, als — CH_2OH, — CH_2OCH_3 und — CH_2— ; des gesamten und freien Methanols. Für die wichtigeren Methoden wird jeweils eine Vorschrift angegeben. Zur Bestimmung des gesamten Formaldehyds wird die Chromotropsäuremethode wegen ihrer Schnelligkeit und Einfachheit besonders empfohlen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1437—1440 (1958). Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J. (USA). B. Sansoni

Zur colorimetrischen Bestimmung von Hexamethylentetramin in Preßmassen haben D. Beranová und S. Hudeček[1] eine neue Methode ausgearbeitet. Das im wäßrigen Extrakt befindliche Hexamethylentetramin hydrolysiert man mit Säure und destilliert mit Wasserdampf den abgespaltenen Formaldehyd ab. Im Destillat ermittelt man diesen colorimetrisch nach dem Methylviolettverfahren[2], in der Annahme, daß die Menge Methylviolett äquivalent dem ursprünglichen Gehalt an Methylenresten ist. Damit wird man den jeweiligen Verhältnissen in den Preßmassen eher gerecht, als durch die Bestimmung des löslichen oder gebundenen Stickstoffs. — *Bestimmung von Hexamethylentetramin.* 50 ml einer Lösung von 0,15 g Substanz in 500 ml destilliertem Wasser unterwirft man der Hydrolyse und Wasserdampfdestillation und colorimetriert 1 ml Destillat nach Zugabe von 5 ml McIlvaine-Puffer von p_H 3 und 5 ml Methylviolett-Reagens[2]. Nach 1 Std mißt man die Extinktion (Grünfilter BG 7) und ermittelt aus der mit Standard-Formaldehydlösung angefertigten Eichkurve die entsprechende Menge in Milligrammen. Die Eichkurve ist im Mengenbereich von 0,09—0,44 mg/ml linear[2]. Prozente Hexamethylentetramin = $7{,}79\ x/n$, worin x die gefundene Formaldehydmenge in Milligrammen und n die Einwaage in Grammen bedeuten. — *Bestimmung von Hexamethylentetramin (I) im Gemisch mit Novolack und in Preß-*

massen. Die Einwaage wählt man nach dem voraussichtlichen I-Gehalt, also etwa 1,5—3,0 g, entsprechend 0,15 mg I je 1 ml Destillat. Die fein zerkleinerte und völlig homogenisierte Probe extrahiert man im 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 50 ml destilliertem Wasser 1 Std lang und filtriert in einen 500 ml-Meßkolben ab. Mit 50 ml dieser zur Marke mit Wasser ergänzten Lösung verfährt man wie oben angegeben. Bei Benutzung von I-Standardlösungen von 0,12—0,25 g in 500 ml zur Konstruktion der Eichkurve vereinfacht sich die Berechnung von I Prozent zu 100 x/n. Die Genauigkeit der Methode wird zu $\pm$ 2% gefunden; sie ist größer als beim Neßlerisieren oder bei jodometrischen Verfahren.

[1] Chem. Průmysl **8**, 218—220 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. synth. Harze und Lacke, Pardubice (ČSR). — [2] Dušek, K., u. S. Hudeček: Chem. Listy **48** 1628 (1954); vgl. diese **Z. 148**, 297 (1955/56). H. Freytag

Bei der Bestimmung von Ketonen in Lacklösungsmitteln durch Umsetzung mit Hydroxylammoniumchlorid haben G. G. Esposito und M. H. Swann[1] die bisher mangelhafte Schärfe des Umschlages bei der Titration der aus dem Reagens freigesetzten Salzsäure dadurch verbessert, daß sie 1. an Stelle der üblichen Indicatoren Methylorange und Bromphenolblau das bei etwas niedrigerem p_H-Wert umschlagende Thymolblau verwenden und 2. durch Einstellen jeweils verschiedener Alkoholkonzentrationen die günstigsten Bedingungen zur Umsetzung der Ketone bzw. zur Titration der Salzsäure schaffen. — *Arbeitsweise*. Man wägt 10 g Lösungsmittel, verdünnt mit absol. Alkohol auf 100 ml, pipettiert je nach dem vermuteten Ketongehalt (100—0%) 5, 10 oder 15 ml und 10, 5 oder 0 ml absol. Alkohol in einen 2,5 ml 36%ige Hydroxylammoniumchloridlösung enthaltenden Erlenmeyer-Schliffkolben und läßt 1 Std bei Raumtemperatur stehen. Hiernach fügt man 85 ml absol. Alkohol und 1,5 ml Thymolblaulösung (0,1%ig in absol. Alkohol) hinzu und titriert mit 0.2 n Kalilauge (in absol. Methanol), welche man in 0,1 ml-Anteilen zugibt, bis zum Umschlag von Rot nach Gelb, läßt 30 min verschlossen stehen und titriert einen etwa wieder entstandenen Rosastich nach Gelb zurück. Von dem gewöhnlich in größerer Menge angesetzten Reagens braucht man nur einmal den Blindwert zu ermitteln. Andere Lack- oder Lösungsmittelbestandteile wie Ester stören nicht. Die Ketone werden zu 98% umgesetzt. — Liegt ein Gemisch von zwei Ketonen vor, z. B. *Methyläthyl-* und *Methyl-Isobutylketon*, so macht man zuerst eine Bestimmung von der Originalprobe und danach eine zweite von der bei langsamer Destillation mit Kolonne unterhalb 93° C übergehenden Fraktion. — Man kann auch unmittelbar in Lackvehikeln den Ketongehalt bestimmen. Hierzu löst man 8—9 g in 5 ml Dioxan, fügt unter Rühren allmählich 40 ml absol. Alkohol und weiter 12 ml Wasser hinzu, verdünnt mit absol. Alkohol auf 100 ml und läßt wenigstens 5 min stehen. Von der wolkigen Lösung gibt man 15 ml zu 0,9 g krist. Hydroxylammoniumchlorid, rührt bis zu dessen Auflösung (etwa 20 min), läßt danach noch 45 min stehen und fährt fort wie oben. Daneben macht man mit 0,9 g Hydroxylaminsalz eine Blindbestimmung.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1643—1645 (1958). Aberdeen Proving Ground, Md. (USA). F. Neumann

Zur colorimetrischen Bestimmung der Äthylendiamintetraessigsäure in alkalischen Reinigungsmitteln und Detergentien verwertet P. Leman[1] die rosaviolette Färbung ihres Kobaltsalzes. — *Arbeitsweise*. In ein 5 cm-Colorimeterrohr bringt man der Reihe nach 1 ml 10%ige Lösung des Reinigungsmittels in Wasser, 0,5 ml Eisessig p. a., 0,2 ml 1%ige Kobaltnitratlösung und 1 ml Perhydrol (110 Vol). Das Rohr wird dann 15 min in ein siedendes Wasserbad gestellt. Nach Abkühlung

füllt man auf 5 ml auf und colorimetriert. Zur Aufstellung einer Eichkurve verwendet man eine 0,1%ige Lösung der Äthylendiamintetraessigsäure. Phosphationen stören die Bestimmung nicht.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **51**, 171—172 (1958). R. Fresenius

Ein Verfahren zur Bestimmung des Diäthylesters der Diäthylmalonsäure (I), des Diäthylesters der Monoäthylmalonsäure (II) und des Diäthylesters der Malonsäure (III) in technischem Diäthylmalonsäurediäthylester beschreiben Z. Bellen und B. Sękowska[1]. Das Verfahren beruht auf der Durchführung der Hydrolyse in dreifacher Art: a) durch Einwirkung von 25%iger wäßriger Kalilauge in der Kälte wird nur III verseift. — b) durch 1n KOH-Lösung in wasserfreiem n-Butanol werden II und III verseift. — c) Wäßrig-alkoholische 2n Kalilauge in der Hitze verseift schließlich I, II und III. — *Ausführung: a) Bestimmung von III*: Man schüttelt 1 g von dem zu untersuchenden technischen Diäthylmalonsäurediäthylester mit genau 5 ml 25%iger wäßriger KOH-Lösung 5 min heftig, fügt 15 ml Äthyläther hinzu, mischt und titriert den Überschuß an Lauge mit 0,5n Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indicator; gleichzeitig führt man einen Blindversuch mit 5 ml der 25%igen wäßrigen KOH-Lösung durch. — *b) Bestimmung der Summe von II + III*: Eine weitere Einwaage von 1 g Probe wird mit 10 ml 1n KOH-Lösung in wasserfreiem n-Butanol (siehe unten) kräftig geschüttelt und dann 5 min ruhig stehen gelassen. Darauf öffnet man den Kolben und bringt ihn für 2 min in ein kochendes Wasserbad, kühlt rasch ab und beläßt den Kolben 5—10 min lang in einem Wasserbad von 15° C. Nach Zumischen von 5 ml wasserfreiem Aceton (1% n-Butanol enthaltend), filtriert man die abgeschiedenen Kaliumsalze in einen Filtertiegel G 3, wäscht mehrmals mit dem Gemisch Aceton-n-Butanol (1 : 1), trocknet 1 Std bei 150° C und wägt. Unter den gleichen Bedingungen führt man eine Reagentienblindprobe aus. — *Herstellung der 1n Lösung von KOH im n-Butanol.* Man löst 25 g Ätzkali in 300 ml n-Butanol, filtriert durch eine Glasfritte G 4 und titriert 10 ml des Filtrates nach dem Verdünnen mit 50 ml 60%igem Äthanol mit 0,2n Salzsäure. Danach verdünnt man die übrige Lösung mit n-Butanol, bis die Konzentration von 5,6 g KOH-100 ml erreicht ist, gibt 5 g frisch ausgeglühtes wasserfreies Natriumsulfat in die Lösung, mischt durch und läßt dann in Ruhe stehen, bis sich der Niederschlag abgesetzt hat. Die klare Lösung wird in einer braunen Flasche aufbewahrt. — *c) Bestimmung der Summe I + II + III.* Man versetzt 1 g Probe mit 25 ml äthanolisch-wäßriger 2n KOH-Lösung (12 g Kaliumhydroxyd + 25 ml CO_2-freies Wasser mit Äthanol auf 100 ml aufgefüllt), kocht 4 Std unter Rückfluß auf dem Wasserbade, spült mit kochend heißem Wasser (maximal 100 ml) in einen 250 ml-Maßkolben und füllt nach dem Auskühlen mit Äthanol zur Marke auf. 100 ml dieser Lösung titriert man mit 0,2n Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indicator. In derselben Weise wird der HCl-Verbrauch von 25 ml der KOH-Lösung bestimmt. — Aus den Analysenergebnissen kann die Zusammensetzung der Probe rechnerisch oder (besonders bei Serienanalysen) graphisch ermittelt werden (die notwendigen Diagramme sind in der Originalarbeit angeführt). Die Bestimmungsgenauigkeit beträgt $\pm$ 2% (relativer Fehler).

[1] Chem. analit. (Warszawa) **2**, 35—43 (1957) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. allgemeine Chemie, Warschau (Polen). M. Hřivnáč

Über die chromatographische Analyse technischer Gemische von Nitroverbindungen berichten J. Pospíšil, Z. Deyl und V. Ettel[1] im Anschluß an eine frühere Veröffentlichung[2]. Die Trennung erfolgt auf Whatman-Papier Nr. 1 und 4, das als stationäre Phase Formamid (polar) oder Petroleum (unpolar) enthält, oder

es wird nicht imprägniertes Papier oder schließlich acetyliertes Papier angewendet. Der erste Fall, die Trennung auf mit Formamid getränktem Papier (polare Phase) ist bereits in der früheren Mitteilung eingehend behandelt worden. Das Verfahren wird nochmals an Beispielen erläutert und es wird gezeigt, daß auch die verwickelt zusammengesetzten technischen Gemische (Dinitroöl, rohes Trinitrotoluol, raffinierte Sulfitlauge) mit Erfolg analysiert werden können, wobei die Berechnung der R_f-Werte mit Hilfe der von J. Franc und J. Latinák[3] angegebenen Beziehung $R_f = K \mp 0{,}1\,\mu$ gute Dienste leistet (K ist eine Konstante, die aus dem R_f-Wert eines geeigneten bekannten Isomeren berechnet wird, μ ist das Dipolmoment in Debye-Einheiten). Zur Trennung mit unpolarer stationärer Phase wird das Papier mit der 5%igen Lösung von Petroleum in Benzol imprägniert. Nach dem Verdampfen des Benzols wird mit dem von J. Franc[4] angegebenen Lösungsmittelgemisch Äthanol-Essigsäure-Wasser (20 : 1 : 14) chromatographiert. In einfachen Gemischen von Di- und Trinitrobenzolen bzw. Di- und Trinitrotoluolen stimmen die gefundenen R_f-Werte mit den nach Franc und Latinák[3] berechneten Zahlen gut überein. Bei den technischen Gemischen versagt jedoch das Verfahren. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei acetyliertem Papier. Reine Nitroverbindungen geben mit n-Butanol-Methanol-Ameisensäure (83 : 15 : 2) R_f-Werte, die mit den berechneten Zahlen übereinstimmen, die Trennung technischer Gemische ist aber sehr unvollkommen. — Die Verff. kommen zu dem Ergebnis, daß die Berechnung der R_f-Werte nicht nur theoretische Bedeutung hat, sondern auch bei der Untersuchung komplizierterer Stoffgemische zur Identifizierung einzelner Bestandteile wertvoll sein kann.

[1] Chem. Průmysl **8**, 511—515 (1958) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Chem.-technol. Hochschule Prag (ČSR). — [2] Ettel, V., J. Pospíšil u. Z. Deyl: Chem. Listy **52**, 623 (1958); vgl. diese Z. **167**, 213 (1959). — [3] Chem. Listy **49**, 317, 325, 328 (1955); vgl. diese Z. **150**, 390 (1956); **155**, 303 (1957). — [4] Chem. Listy **49**, 872 (1955); vgl. diese Z. **150**, 389 (1956). A. Kurtenacker

Über die Anwendung der Ionenaustauschchromatographie zur Analyse der Hydrolyseprodukte von Organophosphat-Insecticiden berichten F. W. Plapp und J. E. Casida[1]. Mit Hilfe des Anionenaustauschers Dowex 1-X 8 (Chloridform) können *Phosphorsäure*, *Thiophosphorsäure* sowie *Mono-* und *Dialkylphosphorsäuren* beim Eluieren mit Salzsäure, deren Konzentration kontinuierlich (0,01, 0,1, 1 n und konz. Salzsäure) steigt, getrennt werden. Durch gleichzeitigen Zusatz von Methanol und Aceton zur Säure lassen sich auch *Dialkylthiophosphorsäuren*, *Dialkyldithiophosphorsäuren*, *Monoalkylphenylphosphorsäuren* und *Monoalkyldithiophosphorsäuren* fraktioniert eluieren. Die Reinheit der in einem Fraktionssammler aufgefangenen Eluate wird papierchromatographisch nach beschriebenen[2,3] Methoden kontrolliert. Die quantitative Auswertung der Fraktionen erfolgt über eine Gesamtphosphorbestimmung.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1622—1624 (1958). Univ. Madison, Wis. (USA). — [2] Ebel, J.-P.: Mikrochim. Acta **1954**, 679; vgl. diese Z. **149**, 278 (1956). — [3] Hanes, C. S., u. F. A. Isherwood: Nature (London) **164**, 1107 (1949); vgl. diese Z. **135**, 208 (1952). H. Garschagen

Über die Bestimmung von Cellulose und Kohleresten in städtischem Müllkompost berichtet L. J. Mebius[1]. Zunächst werden die leicht oxydierbaren organischen Stoffe wie Eiweiße, Lignin, Hemicellulosen und Humusbestandteile nach der von F. C. Gerretsen und W. A. C. Campen[2] angegebenen Methode mit einem Gemisch aus Trichloressigsäure, Essigsäure und Salpetersäure (Reagens nach

SCHARRER-KÜRSCHNER) aus der Kompostprobe herausgelöst. Der Rückstand, der sich aus Cellulose, Kohleresten und Asche zusammensetzt, wird gewogen, geglüht und erneut gewogen. Aus der Gewichtsdifferenz ergibt sich der Gehalt an Hausbrandkohle + Cellulose. Die Cellulosebestimmung wird dann in einer getrennten Einwaage ähnlich dem von B. KURMIES[3] beschriebenen Verfahren maßanalytisch durchgeführt. — *Arbeitsweise.* Jeweils 300 mg der staubfein gemahlenen und bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz (über Nacht) getrockneten Kompostprobe werden 1,5 Std mit 80 ml Reagenslösung nach SCHARRER-KÜRSCHNER (s. u.) unter Rückfluß gekocht. Man filtriert die heiße Lösung durch einen Glasfiltertiegel (Leerdam L 40), wäscht den Rückstand erst mit etwas Reagenslösung, dann mit heißem Wasser säurefrei und schließlich 2mal mit je 25 ml Aceton. Der Tiegel wird über Nacht bei 105° C getrocknet und nach dem Abkühlen ausgewogen. Zur *Cellulosebestimmung* wird der Rückstand möglichst quantitativ in einen 250 ml-Meßkolben übergeführt (an der Filterplatte haftende Partikelchen müssen zurückgewogen und bei der Berechnung berücksichtigt werden), mit 40 ml 15%iger Schwefelsäure und 25,00 ml 2 n Kaliumdichromatlösung versetzt (98 g $K_2Cr_2O_7$ + 100 ml konz. Schwefelsäure + dest. Wasser auf 1 l), unter gelegentlichem Schütteln 1,5 Std im kochenden Wasserbad erhitzt, abgekühlt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Man mischt einen aliquoten Teil (25 ml) der erhaltenen Lösung mit 25 ml 0,22 n $FeSO_4$-Lösung (60 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ + 120 ml konz. Schwefelsäure + dest. Wasser auf 1 l) und titriert das überschüssige Eisen(II)-sulfat mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Der Titrationsendpunkt wird durch einen Farbwechsel von Grün nach Grünblau angezeigt. Bei Verwendung von N-Phenylanthranilsäure als Indicator (200 mg in 100 ml 0,2%iger Na_2CO_3-Lösung) erfolgt der Farbumschlag von Grün nach Violett. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. Der Cellulosegehalt muß korrigiert werden (Korrekturfaktor 1,08), da beim Aufschluß der leicht oxydierbaren organischen Stoffe auch Cellulosebestandteile mit herausgelöst werden. — *Zur Bestimmung der Kohlereste* wird der Rückstand (s. o.) möglichst quantitativ in ein Porzellanschälchen (Weta Nr. 3425) übergeführt (auch hier müssen an der Filterplatte haftende Partikelchen zurückgewogen und bei der Berechnung berücksichtigt werden) und in einem Muffelofen bei 900° C bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Aus dem Glühverlust ergibt sich (nach Abzug der Celluloseanteile) der Gehalt an Hausbrandkohle, der ziemlich stark variieren kann, je nachdem, ob es sich um Sommer- oder Winterkompost handelt. — *Reagens nach Scharrer-Kürschner.* Man löst 27,5 g Trichloressigsäure in 70%iger Essigsäure, gibt 68 ml Salpetersäure (D 1,4) zu und verdünnt mit 70%iger Essigsäure auf 1 l.

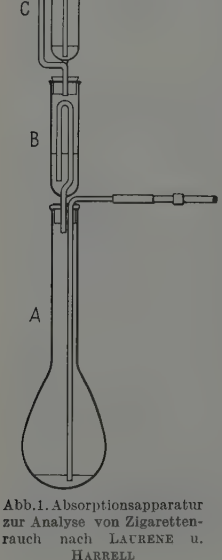


Abb. 1. Absorptionsapparatur zur Analyse von Zigarettenrauch nach LAURENE u. HARRELL

[1] Chem. Weekbl. **54**, 711—715 (1958). Inst. Bodemvruchtbaarheid, Groningen (Niederlande). — [2] Chem. Weekbl. **34**, 155 (1958); vgl. diese Z. **165**, 70 (1959). — [3] Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **44**, 121 (1949); vgl. diese Z. **130**, 294 (1949/50). K. MACHNER

Ein spektrophotometrisches Verfahren zur Bestimmung von Nicotin in Tabakrauch schlagen A. H. LAURENE und T. G. HARRELL[1] vor. — *Ausführung.* Man

beschickt in der skizzierten Absorptionsapparatur (Abb. 1) Absorptionsgefäß *A* mit 40 ml 0,1 n äthanolischer Salzsäure (hergestellt durch Auffüllen von 8,5 ml konz. Salzsäure mit 95%igem Äthanol auf 1000 ml), *B* mit 35 ml 0,1 n wäßriger Salzsäure und *C* mit 20 ml Äthanol. Dann verraucht man mittels einer von J. A. Bradford, W. R. Harlan und H. R. Hanmer[2] beschriebenen Vorrichtung 3 Zigaretten durch die Absorptionsapparatur, läßt 20 min lang stehen, entfernt *C* und gießt den Inhalt von *B* in *A*. Nun destilliert man den Alkohol aus *A* ab, bläst 10 min lang Dampf durch den Destillationsrückstand, verdünnt ihn auf etwa 50 ml und gibt 2,0—2,5 g Calciumhydroxyd zu. Man destilliert dann erneut mit Wasserdampf in eine mit 25 ml verd. Salzsäure (1 + 5) beschickte Vorlage, bis das Destillat 300—400 ml beträgt und das Kondensat bei Zusatz einer 12%igen Lösung von Silicowolframsäure in verd. Salzsäure (1+5) keine Fällung mehr gibt. Nach Auffüllen des Destillates mit Wasser auf 500 ml ermittelt man die UV-Absorption dieser Lösung bei 236, 259 und 282 mμ gegenüber einer aus verd. Salzsäure bestehenden Blindprobe. Durch Vergleich mit einer Standard-Absorptionskurve (siehe unten) läßt sich der gesuchte Nicotingehalt des Tabakrauches bestimmen. — *Standardkurve.* Man löst 0,5 g frisch destilliertes Nicotin mit 0,1 n Salzsäure zu 1000 ml, verdünnt aus dieser Lösung entnommene, 2,5, 5, 10, 15 und 20 mg N entsprechende Mengen mit 0,1 n Salzsäure auf je 500 ml und ermittelt deren UV-Absorption bei den angegebenen Wellenlängen. Die hierbei erhaltenen, nach der folgenden Formel korrigierten Werte trägt man in ein Koordinatensystem ein: $A_{259} = 1{,}059\,[A_{259} - {}^1/_2\,(A_{236} + A_{282})]$.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1800—1802 (1958). R. J. Reynolds Tabacco Co., Winston-Salem, N. C. (USA). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **28**, 836 (1936), vgl. diese Z. **116**, 203 (1939). K. Söllner

---

4. Analyse von biologischem Material

Literatur. D. Glick, *Methods of Biochemical Analysis.* Band VI. IX, 358 Seiten. Interscience Publishers, Inc., New York 1958. Preis 8,50 $.

Der vorliegende 6. Band des an dieser Stelle bereits gewürdigten Fortsetzungswerkes[1] enthält folgende Beiträge: J. M. Webb und H. B. Levy, *Neue Entwicklungen in der chemischen Bestimmung der Nucleinsäuren*; H. K. Miller, *Die mikrobiologische Prüfung auf die Nucleinsäuren und ihre Derivate*; W. R. Frisell und C. G. Mackenzie, *Die Bestimmung von Formaldehyd und Serin in biologischen Systemen*; F. Bergmann und S. Dikstein, *Neue Methoden zur Reinigung und Trennung von Purinen*; S. Udenfriend, H. Weissbach und B. B. Brodie, *Prüfung auf Serotonin und verwandte Stoffwechselprodukte, Enzyme und Arzneimittel*; A. J. Aspen und A. Meister, *Bestimmung von Transaminase*; N. S. Radin, *Bestimmung von Glykolipoiden*; O. Mickelsen und R. S. Yamamoto, *Methoden zur Bestimmung von Thiamin*; A. Kolin, *Schnelle Elektrophorese*; S. Gardell, *Bestimmung von Hexosaminen.*

[1] Vgl. diese Z. **160**, 210 (1958). A. Kurtenacker

H. M. Sinclair, *Essential Fatty Acids. Fourth international conference on Biochemical Problems of Lipids, Oxford 15—18 July 1957.* XVIII, 268 Seiten. Butterworths Scientific Publications London 1958. Preis 50s. Academic Press Inc., New York, Preis 9,50$.

Der Tagungsbericht enthält die Texte von mehr als 40 Vorträgen, die chemische Fragen, Probleme der Absorption und Verteilung, biochemische Funktionen usw. der essentiellen Fettsäuren behandeln. Für den analytischen Chemiker dürften u. a.

folgende Beiträge von besonderem Interesse sein: A. T. James und J. P. W. Webb, *Verhalten der mehrfach ungesättigten Fettsäuren auf dem Gas-Flüssigkeitschromatogramm*; R. T. Holman, H. Hayes und P. R. Edmondson, *Analyse ungesättigter Fettsäuren*; G. J. van Beers, S. Sparreboom und J. G. Keppler, *Bestimmung von cis,cis-Linolensäure in Gegenwart ihrer geometrischen Isomeren*; J. MacGee, F. H. Mattson und L. W. Beck, *Anwendungen einer enzymatischen Methode zur Bestimmung mehrfach ungesättigter Fettsäuren*; R. T. Holman, *Reinheit von Verbindungen*; A. T. James, *Chromatographische Analyse von Lipoiden*; P. N. Williams, *Analysenmethoden außer Chromatographie*; J. A. Loven, *Methoden zur Trennung von Lipoiden*. A. Kurtenacker

R. Neher, *Chromatographie von Sterinen, Steroiden und verwandten Verbindungen*. IV, 100 Seiten mit 13 Abbildungen und 53 Tabellen. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1958. Preis 16s.

Die vorliegende Darstellung des gegenwärtigen Standes der chromatographischen Methoden von Sterinen, Steroiden und verwandten Verbindungen ist ein Abdruck der im Journal of Chromatography[1] veröffentlichten Arbeit des Verfassers.

[1] Neher, R.: J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 122, 205 (1958); vgl. diese Z. **166**, 75 (1959); **167**, 305 (1959). A. Kurtenacker

Über die komplexometrische Bestimmung von Magnesium in Blutserum und Urin berichten P. Pignard und J. Delga[1]. Nach der Abtrennung des Calciums als Oxalat wird Magnesium als Magnesiumammoniumphosphat gefällt. Der Niederschlag wird gelöst und das Magnesium mit ÄDTA und Eriochromschwarz T als Indicator titriert. — *Ausführung*. In ein 10 ml-Zentrifugenreagensglas werden 2 ml Serum und 1 ml 1%ige Essigsäure oder 1 ml Urin, dessen p_H 5 betragen soll, gegeben und mit 0,5 ml 2%iger Ammoniumoxalatlösung versetzt. Nach 5 min werden 0,5 ml 2%ige Ammoniaklösung zugesetzt und nach 1 Std wird zentrifugiert. Der Niederschlag wird 2 mal mit je 1 ml Wasser gewaschen. Die Mutterlauge und die Waschflüssigkeiten werden vereinigt und mit 0,5 ml 10%iger Diammoniumphosphatlösung sowie 0,5 ml konz. Ammoniaklösung versetzt. Die Lösung wird über Nacht unter Eiskühlung aufbewahrt. Der Niederschlag wird zentrifugiert, gewaschen, durch Zusatz von 3 Tr. 1 n Salzsäure gelöst und mit 2,0 ml 0,004 m ÄDTA-Lösung, 1 ml Pufferlösung (54 g NH_4Cl + 350 ml konz. Ammoniak + Wasser bis 1000 ml) sowie 2 Tr. 0,4%iger alkoholischer Eriochromschwarzlösung versetzt. Die Lösung wird mit 0,002 m Zinksulfatlösung bis zum Umschlag titriert.

[1] C. R. Soc. Biol. **152**, 729—730 (1958). H. Zimmer

Zur raschen Bestimmung von Calcium in biologischem Material empfehlen A. A. Henly und R. A. Saunders[1] eine Methode, bei der das Calcium als Oxalat gefällt und anschließend komplexometrisch titriert wird. – *Arbeitsweise*. *Serum*, *Urin* und *Cerebrospinalflüssigkeit* werden ohne weitere Vorbereitung zur Analyse verwendet. *Gewebeproben*, *Lebensmittel* und *Exkremente* werden verascht, die Asche wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit 0,5 n Natronlauge auf p_H 5,0 eingestellt und im Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Man mischt 1 ml der Probelösung in einem Zentrifugenglas mit 2 ml Ammoniumoxalat-Oxalsäurepufferlösung (6,75 g Ammoniumoxalat + 0,315 g krist. Oxalsäure + Wasser auf 500 ml; p_H 5,0), läßt das Reaktionsgemisch 30 min stehen, zentrifugiert 5 min bei hoher Umlaufgeschwindigkeit (3000 g), dekantiert die überstehende Flüssigkeit, löst den Niederschlag in 1 ml 0,2 n Salzsäure, versetzt mit 2 ml ÄDTA-Äthanolaminlösung

[3 ml Äthanolamin + 50 ml ÄDTA-Lösung (1,861 g Dinatriumäthylendiamintetraacetatdihydrat/l) + dest. Wasser auf 100 ml; die Reagenslösung wird alle 2—3 Wochen frisch bereitet] und 5 Tr. Indicatorlösung (1 mg Eriochromschwarz T/ml Methoxyäthanol; die Lösung ist bei Raumtemperatur etwa 3—4 Wochen haltbar) und titriert das überschüssige ÄDTA mit einer Magnesiumsalzlösung, die 5,362 g $(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$/l enthält. Der Äquivalenzpunkt wird durch einen Farbwechsel von Blau nach Rot angezeigt. Es werden gut reproduzierbare Werte erhalten. Der Fehler der Methode ist mit $\pm 1\%$ angegeben.

[1] Analyst **83**, 584—586 (1958). Little Bromwich General Hosp., Birmingham (England). K. Machner

Eine einfache halbquantitative Methode zur Analyse von Blasensteinen schlägt H. O. Nicholas[1] vor. Er unterscheidet zwei Typen: (I) *Calciumoxalat-Calciumphosphat-* und (II) *Magnesiumammoniumphosphat-Calciumphosphat-Steine* und schließt aus dem Verlust an Kristallwasser und flüchtigen Bestandteilen auf die ungefähre Zusammensetzung. — *Ausführung.* Die Steine werden bei Zimmertemperatur 72 Std getrocknet, gepulvert, eine Probe wird im Platintiegel 20—24 Std bei 110° C getrocknet. Die Gewichtsdifferenz gibt den Gehalt an freiem Wasser an. Dann wird das Pulver 30—60 min bis zur Gewichtskonstanz verascht und so der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ermittelt. Bei hohen *Oxalatgehalten* ist die Asche weiß und feinkörnig (CaO), bei Anwesenheit von *Calciumphosphat* grau und grobkörnig, bei *Magnesiumammoniumphosphat* unter Umständen glasig. Durch Zusatz eines Tropfens Phenolphthaleinlösung zur Asche kann man an der Intensität der Rotfärbung den Gehalt an CaO abschätzen. Bei Steinen mit hohem Anteil an flüchtigen Bestandteilen kann die ursprüngliche Substanz mit konz. Salpetersäure auf *Harnsäure* (Rotfärbung) oder in deren Abwesenheit auf *Protein* (Gelbfärbung) untersucht werden. *Cystin* ergibt einen Niederschlag von Bleisulfid, wenn die Substanz mit Natronlauge und Bleinitrat gekocht wird. Harnsäure und Protein stören diesen Nachweis. Die Zusammensetzung der Steine errechnet sich nach folgenden Formeln: Typ I: % *Ca-oxalat* = 1,68 · % Trockengewicht — 1,78 · % Asche; % *Ca-phosphat* = % Trockengewicht — % Ca-oxalat; Typ II: % *$MgNH_4$-phosphat* = 145 — 1,62 · % Asche; % *Ca-phosphat* = 86 — % $MgNH_4$-phosphat.

[1] Clin. Chem. **4**, 261—266 (1958). Rice Inst., Houston, Tex. (USA).
Ursula Baumann

Organische Quecksilberverbindungen. D. V. Carter und G. Sykes[1] berichten *über die mikrobiologische Bestimmung in pharmazeutischen Produkten und kosmetischen Zubereitungen.* Die Untersuchungen erstrecken sich speziell auf zwei Verbindungen, nämlich *Phenylquecksilber(II)-nitrat* und *Thiomersal.* Es werden drei verschiedene Methoden (A, B und C) beschrieben, deren *Prinzip* wie folgt skizziert wird: *A und B.* Die beiden Verfahren unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. Eine Nährlösung bestimmter Zusammensetzung wird mit geeigneten Verdünnungen der zu untersuchenden Probe gemischt, mit einem Testkeim (Escherichia coli) geimpft und bei 37° C 48—72 Std (A) bzw. 4 Std (B) bebrütet (bei Verfahren A wird eine entsprechende Verdünnung der Bakteriensuspension verwendet). Diejenige Quecksilberkonzentration, bei der kein Wachstum mehr zu beobachten ist, zeigt den Endpunkt der Bestimmung an. An Hand von Vergleichsproben mit bekanntem Quecksilbergehalt und fast gleicher Zusammensetzung wie die zu untersuchende Probe wird ausgewertet. — *C.* Wie bei den oben genannten Verfahren wird auch hier eine Vergleichsprobe bzw. Kontrollösung ganz ähnlicher Zusammensetzung wie die zu untersuchende Probe als Standard verwendet, im

übrigen folgt man dem in der British Pharmacopoeia für die Penicillinbestimmung angegebenen Zylindertest. Testkeim ist Staphylococcus aureus. Nach Verfahren B und C läßt sich eine größere Genauigkeit als nach A erzielen. Wegen Einzelheiten in der Durchführung der Bestimmungen kann auf die ausführliche Beschreibung in der Originalarbeit verwiesen werden.

[1] Analyst **83**, 536—539 (1958). Boots Pure Drug Co. Ltd., Nottingham (England). K. Machner

Die Mikrobestimmung von intakten Phenylquecksilberverbindungen in tierischen Geweben beschreiben V. L. Miller, D. Lillis und E. Csonka[1]. Die Methode beruht darauf, daß anorganisches Quecksilber mit Dithizon anders reagiert als Phenylquecksilber, so daß dieses in der ursprünglichen Form bestimmt werden kann. Untersucht werden *Urin, Leber, Niere, Milz, Muskelgewebe* und *Hirnsubstanz*. Der Nachweisbereich liegt zwischen 5—20 μg/g Gewebe bzw. 5 ml Urin. — *Ausführung.* 5—10 ml Urin werden mit 20 ml 1 n Natronlauge 20—30 min auf dem Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen setzt man zu je 5 ml Urin 12,5 ml 5%ige Kaliumpermanganatlösung sowie (zur Zerstörung des überschüssigen Permanganats) ein Gemisch von 6,25 ml 30%iger Hydroxylaminsulfatlösung und 3,1 ml Ammoniak unter Rühren zu und schließlich noch 5 ml 30%ige Ammoniumsulfaminatlösung. Man kühlt das Gemisch unter fließendem Wasser ab und setzt vorsichtig 12 n Salzsäure bis zu $p_H < 1$ zu. Diese Lösung wird zu 11 ml Chloroform gegeben, 1 min lebhaft geschüttelt, die Chloroformschicht in 20 ml 1 n Salzsäure gebracht, erneut geschüttelt und die untere Schicht zu 25 ml 0,3 m Essigsäure gegeben. Dazu fügt man 1 ml Dithizonlösung (1 mg Dithizon in 30 ml Chloroform). Man schüttelt 30 sec, füllt die Chloroformschicht auf 11,0 ml auf und mißt die Extinktion bei 620 mμ. — Zur *Bestimmung im Gewebe* geht man von 1 g Einwaage aus und arbeitet zunächst, wie oben beschrieben. Die salzsäurehaltige Chloroformlösung ist jedoch trübe und muß vermittels einer Hyflo-Supercel-Kolonne (die vorher durch Behandlung mit 1 n Salzsäure eisenfrei gemacht worden ist) geklärt werden. Man drückt das Chloroform durch die Säule (85 × 10 mm, 55 mm Hyflo+5 mm $CaCO_3$), wäscht mit wenig Chloroform nach und fängt je 10 ml in 25 ml 0,3 n Essigsäure auf. Die Extinktionsmessung erfolgt wie oben. — *Bei der Aufarbeitung der Hirnsubstanz* wird 1 g davon zunächst mit Natronlauge verseift, dann mit 25 ml Kaliumpermanganatlösung 15—20 min erhitzt, das überschüssige Permanganat wird mit Hydroxylamin wie oben zerstört. Es folgt ein Zusatz von 10 ml statt 5 ml Ammoniumsulfaminatlösung. Zur Klärung der salzsäurehaltigen Chloroformlösung dient hier eine Hyflo-Säule von 200 mm Länge und 13 mm Durchmesser (65—70 mm Hyflo + 5 mm $CaCO_3$). Die weitere Bestimmung erfolgt wie oben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1705—1706 (1958). Western Washington Exp. Stat., Puyallup, Wash. (USA). Ursula Baumann

Der Nachweis von Plutoniumablagerungen beim Menschen als Folge radioaktiver Verseuchung kann nach N. L. Dockum, E. J. Coleman und G. Vogt[1] mit Hilfe der Autoradiographie wesentlich empfindlicher geführt werden als nach der bisher üblichen Untersuchungsmethode, bei der mit einem Scintillationszähler gearbeitet wird. Man verwendet zur Analyse abgelöste Hautteile, Fingernägel oder das Sammelsputum von 24 Std. Die Proben werden in Paraffin eingebettet und es werden Mikroschnitte (5 μ) angefertigt, die dann längere Zeit (10 Std bei Hautproben, 3 Tage bei Sputumproben) mit Röntgenfilm (NTA-Emulsion, 5 μ) in Kontakt gebracht werden. Die erhaltenen Autoradiogramme (zahlreiche Abbildungen im Original) zeigen charakteristische α-Spuren, die sich in der Emulsion entweder

diffus oder strahlenförmig (von einem Punkte ausgehend) abzeichnen, je nachdem, ob das Plutonium gelöst oder in fester Form vorliegt.

[1] Stain Technol. **33**, 137–142 (1958). General Electric Comp., Richland, Washington (USA). K. Machner

Über den Gehalt des Kinderblutes an säurelöslichen Phosphorverbindungen berichten M. Rohdewald und M. Weber[1]. Sie benutzen die papierchromatographische Methode, die Verff.[2] für die Bestimmung derselben Fraktionen im Blut Erwachsener ausgearbeitet haben. Sie finden bei Kindern vermehrt Gesamtphosphat um 17%, anorganisches Phosphat um 30% und ATP um 31%; gleiche Werte zeigt 1,6-Fructosediphosphat, während 2,3-Diphosphoglycerinsäure um 32% niedriger als bei Erwachsenen liegt. Die Befunde sind in Tabellen zusammengestellt, werden statistisch ausgewertet und diskutiert.

[1] Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. **311**, 239–244 (1958). Univ. Bonn und Max-Planck-Inst. Ernährungsphysiol. Dortmund. — [2] Rohdewald, M., u. M. Weber: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **306**, 90 (1956). E. Müller, Würzburg

Die photometrische Mikrobestimmung des Vanadiums, insbesondere in biologischem Material beschreibt W. Pilz[1]. Die Methode beruht auf einer Farbreaktion des Vanadiumions mit Salicylhydroxamsäure. Die Färbung folgt nur dem Lambertschen, nicht dem Lambert-Beerschen Gesetz, so daß bei der Eichkurve die Extinktion logarithmisch, die Konzentration linear aufgetragen werden muß. Das Ergebnis wird nicht errechnet, sondern aus der Eichkurve ermittelt. Die Extinktion wird bei 590 mμ gegen Wasser gemessen, da die verwendeten Reagentien bei dieser Wellenlänge nicht absorbieren. Es können Vanadiumgehalte von 1 μg bis 2 mg bestimmt werden. Die Fehler betragen bei Vanadiummengen zwischen 1 und 500 μg ± 0,5 μg. *Ausführung. Darstellung der Salicylhydroxamsäure.* 76 g dest. Salicylsäuremethylester werden in eine Lösung von 25 g Natriumhydroxyd in 300 ml Wasser eingerührt, wobei das Salz des Esters ausfällt. Man setzt 900 ml Wasser zu und rührt, bis sich alles gelöst hat. Nach Zugabe einer Lösung von 35 g Hydroxylaminchlorhydrat und 25 g Natriumhydroxyd in 100 ml Wasser läßt man 24 Std stehen. Man säuert mit konz. Salzsäure bis zum p_H 1–2 an, rührt 5–10 min und saugt die rohe Säure ab. Sie wird gereinigt, indem man 40 g in 300 ml bidest. Wasser unter Zusatz von 20 ml 20%iger Natronlauge und 20 ml trithiokohlensaurem Natrium aufkocht, scharf absaugt, dem Filtrat etwas Filterbrei und 30 ml konz. Salzsäure zufügt (Zerstörung des überschüssigen trithiokohlensauren Natriums) und erneut absaugt. Die nach Erkalten auskristallisierende Säure wird nochmals aus Wasser, das 10 ml Eisessig/Liter enthält, umkristallisiert. Die Substanz darf nicht mit Metallspateln in Berührung kommen. Zur Bestimmung verwendet man eine 2%ige Lösung in 1 n Natronlauge, die in Polyäthylenflaschen aufbewahrt werden soll. Im Kühlschrank ist sie eine Woche haltbar. — *Vanadiumbestimmung in reinen Lösungen.* Man pipettiert einen aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung (entsprechend 0,5–5 μgV/ml im Endvolumen) in einen Meßkolben, fügt nacheinander 1 n Natronlauge, Farbreagens und Eisessig zu, füllt auf und mißt nach 1 Std die Extinktion bei 590 mμ gegen Wasser. Die Mengen der zugesetzten Reagentien richten sich nach dem Endvolumen der Meßlösung und zwar verwendet man auf 10, 25, 50, 100 bzw. 250 ml Kolbeninhalt jeweils 0,5, 1, 2,5, 5 bzw. 12 ml eines jeden Reagenses. — *Vanadiumbestimmung in biologischem Material.* Man dampft die Proben unter Zusatz von 25 ml konz. Salpetersäure/100 ml Substanz auf dem Dampfbad ein und verascht 20 min bei 600° C. (Feste Proben werden vorgetrocknet und dann verascht.) Dem Rückstand setzt man 2–3 Tr. (bzw. 1–2 ml bei festen Proben) konz. Salpetersäure und 10 ml (bzw. 10–20 ml bei festen Proben) Wasser zu, dampft zur Trockne ein,

nimmt in Wasser auf, neutralisiert mit 1 n Natronlauge, setzt 5 ml 1 n Natronlauge zu, kocht auf, filtriert durch eine Glasfritte mit aufgelegtem Filter in einen 100 ml-Meßkolben und wäscht gut nach. Man setzt 5 ml Farbreagens und 5 ml Eisessig zu, füllt auf und mißt nach 1 Std die Extinktion bei 590 mμ gegen Wasser.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 789—802. Farbfabriken Bayer, Leverkusen
URSULA BAUMANN

Über eine Methode zur fortlaufenden polarographischen Bestimmung des Sauerstoffpartialdruckes (P_{O_2}) des Blutes in vivo berichten F. KREUZER und C. G. NESSLER jr.[1] kurz. Sie haben die Platinelektrode nach L. C. CLARK jr.[2] zu einem dünnen Polyäthylenkatheter ausgebildet, der mit einer sehr dünnen Teflonmembran abgeschlossen ist. Der Katheter kann bei Hunden in das Arteriensystem (bis zur Aorta) eingeführt werden. Im Vergleich mit anderen bekannten Methoden erhält man exakte, reproduzierbare Werte. Die Eichkurven sowohl im O_2-Gasgemisch wie im Blut in vivo bilden eine Gerade, die nicht durch den Nullpunkt des Koordinatensystems verläuft sondern wenig oberhalb die Ordinate trifft. Ausführlichere Untersuchungen sind in Vorbereitung.

[1] Science (Lancaster, Pa.) **128**, 1005—1006 (1958). Darthmouth Med. School, Hanover, New Hampshire (England). — [2] Trans. Amer. Soc. Artificial Internal Organs **2**, 41 (1956). E. MÜLLER, Würzburg

Die gleichzeitige Bestimmung von ^{51}Cr und ^{131}J in doppelt markiertem Blut führen R. ADAMS, J. C. WOODWARD, M. G. CRANE und J. E. HOLLOWAY[1] durch. Die Schwierigkeit, zwei Isotopen, deren Strahlungsenergie annähernd gleich ist (0,32 Mev ^{59}Cr, 0,364 Mev ^{131}J) nebeneinander zu bestimmen, wird dadurch umgangen, daß zwei ganz spezifische pulse height analyzers[2] parallel geschaltet werden, die auf jeweils eine Strahlung geeicht sind. Die verwendete Versuchsapparatur ist beschrieben. Die Methode ist auch auf andere γ-Strahler (z. B. $^{42}K + {}^{131}J$, $^{59}Fe + {}^{131}J$, $^{82}Br + {}^{131}J$) anwendbar.

[1] J. Lab. clin. Med. **52**, 754—761 (1958). College Med. Evangelists, Los Angeles, Calif. (USA). — [2] FRANCIS, J. E., P. R. BELL u. C. C. HARRIS: Nucleonics **13**, Nr. 11, 82 (1955). URSULA BAUMANN

Zur Bestimmung des Chloridgehaltes in Körperflüssigkeiten, insbesondere in *Schweiß, Harn oder Cerebrospinalflüssigkeit*, haben M. STERN, H. SHWACHMAN, T. S. LICHT und A. J. DEBETHUNE[1] die der p_H-Messung analoge „p_{Cl}-Messung" gewählt und hierzu auch mit einem p_H-Meter an der Silber-Silberchlorid-Kalomelelektroden-Kette gemessen. In reinen Chloridlösungen kann der p_{Cl}-Wert zwischen 0 und 4 (entspr. $1-10^{-4}$ m) auf 0,02—0,03 genau gemessen werden, selbst wenn nur 1 ml Probe zur Verfügung steht. Sollen auch verdünntere Lösungen bis zu einem p_{Cl}-Wert von 4,95 $\pm$ 0,05 in destilliertem Wasser als Grenze analysiert werden, so ist mit Rücksicht auf die Löslichkeit des Silberchlorids eine entsprechende Korrektur notwendig. — An 23 verschiedenen Schweißproben wird ein mittlerer Fehler von 6%, bei 35 Harnanalysen (mit 1 Tr. konz. Schwefelsäure je 2 ml versetzt) ein solcher von 5,6% festgestellt (Vergleich mit der mercurimetrischen Analyse). Die Methode wird wegen ihrer einfachen und schnellen Handhabung für diagnostische Zwecke empfohlen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1506—1510 (1958). Harvard Med. School, Boston, und Boston College, Chestnut Hill, Mass. (USA). K. CRUSE

Eine Halbmikromethode zur Bestimmung von Bromiden und ihre Anwendung in biologischen Flüssigkeiten beschreiben D. KAPLAN und I. SCHNERB[1]. Die Methode von J. H. VAN DER MEULEN[2] (Oxydation des Bromids mit Natriumhypobromit zu

Bromat und Titration mit Jod) wird modifiziert, was den Vorteil erbringt, daß das organische Material nicht verascht werden muß. — *Modifizierte van der Meulensche Methode zur Bestimmung von Bromid.* 5 ml Kaliumbromidlösung, die weniger als 0,01 mg Bromid enthalten sollen, werden in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml 4%iger Borsäurelösung und 2,5 ml 0,3 n Natriumhypochloritlösung versetzt und 15 min auf einem Sandbad auf 80—90° C erwärmt. Dann setzt man 0,5 ml 25%ige Ameisensäure und nach dem Erkalten 2 ml 5%ige Kaliumjodidlösung, 4 ml 2n Salzsäure und 0,5 ml 0,25%ige Stärkelösung zu. Nach 3 min titriert man mit $2 \cdot 10^{-4}$ oder $4 \cdot 10^{-4}$ Natriumthiosulfatlösung. 10 μg Bromid können auf diese Art auf $\pm 3\%$ genau bestimmt werden. — *Zur Bromidbestimmung im Urin* werden 60—80 ml enteiweißter Urin mit derselben Menge Wasser verdünnt. Man setzt 5 ml 35%ige Salpetersäure und einen geringen Überschuß an 15%iger Silbernitratlösung zu, rührt 5 min und läßt im Dunkeln absitzen. Der Silberhalogenidniederschlag wird filtriert, mit Wasser von 25—30° C bis zur Entfernung der Salpetersäure nachgewaschen und in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 10 ml 2n Salzsäure und 2 g Zinkgranulat versetzt. Man rührt 5 min und filtriert nach 1—2 Std das ausgefallene Silber ab. Filtrat und Waschwasser werden in einem 100 ml-Meßkolben gesammelt, aufgefüllt und 20 ml zur Bestimmung nach der originalen van der Meulenschen Methode verwendet. Ist der Urin knapp, reichen auch 3—5 ml aus, die dann nach der modifizierten Methode bestimmt werden. — *Blut* oder *Serum* werden zunächst enteiweißt, indem man zu je 2 ml 14 (Blut) bzw. 16 (Serum) ml Wasser gibt, sowie 2 bzw. 1 ml 10%ige Natriumwolframatlösung und 2 bzw. 1 ml 0,66 n Schwefelsäure. Man filtriert und gibt zu 10 ml Filtrat (entsprechend 1 ml Ausgangssubstanz) 1 ml 10%ige Natriumchloridlösung, 2 ml 15%ige Silbernitratlösung und 0,5 ml 35%ige Salpetersäure. Man rührt um und läßt im Dunkeln absitzen. Dann zentrifugiert man 2 min bei 2—3000 U/min, gießt ab und wiederholt das 5—6mal mit je 4—5 ml Wasser von 25—30° C. Sobald die überstehende Lösung nitratfrei ist, mischt man 0,10 g Zink und 1 ml 2n Schwefelsäure mit dem Niederschlag. Nach 1 Std zentrifugiert man das Silber ab, sammelt die überstehende Lösung und das Waschwasser (5mal 1 ml) und bestimmt darin das Bromid mit der modifizierten van der Meulenschen Methode. — *Rückenmarksflüssigkeit* wird wie Serum aufgearbeitet, in *Schweiß* und *Speichel* (eiweißfrei) kann die Bestimmung sofort vorgenommen werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1703—1705 (1958). Dead Sea Works, Jerusalem (Israel). — [2] Chem. Weekbl. **28**, 82, 258 (1931); **31**, 558 (1934); vgl. diese Z. **91**, 45, 46 (1933); **93**, 368, 369 (1933). URSULA BAUMANN

Zur Bestimmung kleinster Mengen Jod in biologischem Material (Wasser, Milch, Urin, Serum) haben K. RODGERS und D. B. POOLE[1] die von G. H. ELLIS und G. D. DUNCAN[2] angegebene Methode umgearbeitet. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Probe (50 ml Wasser, 2 g Milch, 2—8 ml Urin, aus 3 ml Serum mit Natriumwolframat + Schwefelsäure gefälltes Eiweiß) wird in einem 125 ml-Kjeldahl-Kolben mit 5 ml 50%iger Chrom(VI)-oxydlösung gemischt und nach Zugabe einiger Glasperlen (Durchmesser 4,5 mm) unter ständigem Schütteln vorsichtig mit 30 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Dabei wird im Eisbad gekühlt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch bis auf 180° C (Sandbad), läßt dann auf 100° C abkühlen, gibt 15 ml Wasser zu, erhitzt bis auf 200° C und leitet durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr (innerer Durchmesser 5 mm), das zu einer Capillare (Durchmesser 2 mm) ausgezogen ist und bis zum Boden des Kjeldahl-Kolbens reicht, 3 min lang Luft durch die Lösung, um alle flüchtigen, störenden Verbindungen (vornehmlich SO_2) auszutreiben. Anschließend läßt man auf 100° C abkühlen und verdünnt (falls erforderlich) mit Wasser auf etwa 50 ml. Der Kjeldahl-Kolben wird nun mit zwei

Vorlagen zum Auffangen der Joddämpfe verbunden, die mit 2 und 1 ml 1%iger Natriumarsenitlösung beschickt sind. Man erwärmt den Kolbeninhalt auf 90° C, leitet einen kräftigen Luftstrom (1600 ml/min) durch die Apparatur und saugt 3 ml phosphorige Säure (1000 g krist. H_3PO_3 werden 2 Std mit 1,5 l Wasser gekocht und nach dem Abkühlen auf 2 l verdünnt) in den Kjeldahl-Kolben. Man wäscht 2 mal mit etwas Wasser und anschließend mit 0,2 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung nach. Im Abstand von 5 min werden noch 2 mal jeweils 3 ml phosphorige Säure in den Kolben gesaugt. Der Luftstrom wird dann noch weitere 5 min mit unveränderter Fließgeschwindigkeit durch die Apparatur geleitet, um zu gewährleisten, daß alles Jod abdestilliert ist. Man spült die in den beiden Vorlagen erhaltenen Jodidlösungen quantitativ in einen 25 ml-Meßzylinder und verdünnt mit dest. Wasser auf 20 ml. Zur nachfolgenden Jodidbestimmung[3] werden jeweils 5 ml vom Destillat in einem Reagensglas (1,5 × 15 cm) mit 2 ml schwefelsaurer Natriumchloridlösung (50 g NaCl + 7 n Schwefelsäure auf 1 l) und 2 ml 0,1 m arseniger Säure versetzt (man löst 9,9 g As_2O_3 in 60 ml heißer 1 n Natronlauge, fügt 200 ml dest. Wasser zu, bringt die Lösung mit Schwefelsäure auf p_H 7 und verdünnt mit Wasser auf 1 l) und mit Wasser auf 10 ml verdünnt. Man mischt gut durch, läßt die Lösung mindestens 15 min in einem Wasserbad bei Raumtemperatur stehen (die Badtemperatur von 15—26° C soll sich im Verlauf von 1 Std um nicht mehr als ± 0,2° C ändern), gibt dann 1 ml 0,01 m schwefelsaure Ammoniumcer(IV)-sulfatlösung zu [6,33 g $(NH_4)_4Ce(SO_4)_3 \cdot 2\,H_2O$ + 3,6 n Schwefelsäure auf 1 l], mischt sehr sorgfältig, beläßt das Reaktionsgemisch noch einige Zeit im Wasserbad (die erforderliche Reaktionsdauer ist von der Badtemperatur abhängig; sie beträgt 20 min bei 26° C bzw. 40 min bei 15° C) und mißt die Extinktion der erhaltenen Farblösung bei 363 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Zum Aufstellen der Eichkurve (sie wird für jede Versuchsreihe neu aufgestellt und gilt für einen Konzentrationsbereich von 0—400 μg Jod) werden 0, 0,25, 0,50, 0,75 und 1,00 ml einer Kaliumjodidlösung, die 100 μg Jod/ml enthält, mit jeweils 0,75 ml 1%iger Natriumarsenitlösung, 2 ml der schwefelsauren Natriumchloridlösung und 2 ml 0,1 m arseniger Säure versetzt, mit Wasser auf 10 ml verdünnt und wie oben angegeben weiterbehandelt. Nach dem beschriebenen Verfahren werden im Durchschnitt 85% (Serum), 89,8% (Urin), 90% (Wasser) bzw. 96% (Milch) der eingesetzten Jodmenge wiedergefunden.

[1] Biochemic. J. **70**, 463—471 (1958). Univ. Oxford (England). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 1558 (1953); vgl. diese Z. **145**, 396 (1955). — [3] Lein, A., u. N. Schwartz: Analyt. Chemistry **23**, 1507 (1951); vgl. diese Z. **137**, 291 (1952/53).

K. Machner

Eine Modifizierung der Bestimmung von proteingebundenem Jod im Serum durch alkalische Veraschung beschreibt P. Vilkki[1]. Die Änderungen gegenüber der ursprünglichen Methode[2] liegen darin, daß anorganisches Jod durch Dialyse entfernt wird, die Proben mit Kaliumhydroxyd in Nickeltiegeln verascht werden und die Asche mit starkem Alkali ausgezogen wird. Die Methode kann auch zur *Jodbestimmung in Gewebe und Nahrungsmitteln* angewandt werden. Die Fehlergrenze liegt bei ± 0,4 μg Jod/100 ml Serum. — *Ausführung.* 1 ml des zu untersuchenden Serums wird in einer Cellophanhülse 12 Std gegen fließendes Wasser dialysiert. Die Hülsen werden in Nickeltiegeln (20 ml Inhalt) aufgeschnitten und das dialysierte Serum mit 2 ml Veraschungsreagens (70,1 g Kaliumhydroxyd und 25,0 g Zinksulfat in je 250 ml Wasser lösen und kurz vor Gebrauch 1:1 mischen) versetzt. Die Tiegel werden in einem Muffelofen 2—3 Std auf 150° C (bis alles Wasser verdampft ist), dann 2 Std auf 600° C erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man der Asche 5 ml Kaliumarsenitlösung zu, überführt die Suspension in ein Zentrifugenglas und zentri-

fugiert 10 min bei 1500 U/min. 3 ml der überstehenden Lösung werden in eine Photometerküvette, die 1 ml des Schwefelsäure-Salzsäuregemisches enthält, pipettiert und 15 min auf 40° C erwärmt. Dann setzt man 1 ml 0,01 n Cer(IV)-ammoniumsulfatlösung zu (3,17 Cerammoniumsulfat werden in 300 ml Wasser gelöst, 84 ml konz. Schwefelsäure zugesetzt und auf 500 ml aufgefüllt), man schüttelt um, läßt das Gemisch weitere 6 min bei 40° C stehen und mißt dann die Extinktion in einem Beckman-Spektralphotometer B bei 420 mμ gegen Wasser. — *Kaliumarsenitlösung.* 4,95 g Arsentrioxyd werden in 100 ml kochendem Wasser gelöst, das 6 ml 5 n Kalilauge enthält; man verdünnt in einem 500 ml-Meßkolben auf etwa 300 ml mit Wasser, neutralisiert mit 4,3 ml einer 7 n Schwefelsäure-Salzsäurelösung aus 98 ml konz. Schwefelsäure und 50 g Natriumchlorid, gelöst in 500 ml Wasser und füllt zur Marke auf; zu 2 Teilen dieser Lösung gibt man 3 Teile Wasser.

[1] Scand. J. clin. Labor. Invest. **10**, 272—277 (1958). Univ. Turku (Finnland). — [2] Barker, S. B., M. J. Humphrey u. M. H. Soley: J. clin. Invest. **30**, 55 (1951); vgl. diese Z. **135**, 458 (1952). Ursula Baumann

Über die Bestimmung des proteingebundenen radioaktiven Jods berichtet L. K. Christensen[1]. Das Protein wird mit Trichloressigsäure gefällt und nach sorgfältigem Auswaschen des radioaktiven, anorganischen Jods, wird die Aktivität des Niederschlages gemessen. — *Arbeitsweise.* 12,5 ml Serum aus 40 ml Blut werden mit 4 ml 40%iger Trichloressigsäure versetzt und durchgerührt. Nach einigen Minuten wird die Lösung 3 min mit 2500 U/min zentrifugiert. Die überstehende Lösung wird abgegossen, der Rückstand mit 1—2 ml 1%iger Kaliumjodidlösung versetzt. Nach dem Durchrühren füllt man das Zentrifugenglas (16 mm × 112 mm) bis knapp zur Hälfte mit 1%iger Kaliumjodidlösung, füllt mit 20%iger Trichloressigsäure auf und zentrifugiert wieder. Dieser Waschvorgang wird mindestens dreimal wiederholt. Seren, die früher als 24 Std nach der Eingabe des Jodids untersucht werden, müssen fünfmal ausgewaschen werden. Der Niederschlag wird 10 oder 30 min in einem Scintillationszähler geprüft. Eine Standardlösung wird zum Zeitpunkt der Eingabe angesetzt und auf 100 ml aufgefüllt; zum Zeitpunkt der Untersuchung des Niederschlages wird 0,1 ml mit 3 ml Wasser verdünnt und als Standard vermessen.

[1] Scand. J. clin. Labor. Invest. **10**, 211—215 (1958). Gentofte Hospital, Kopenhagen (Dänemark). H. Zimmer

Eine spezifische Methode zur Bestimmung von Eisen in Serum gründen V. T. Positano und L. L. Wiesel[1] auf die Bildung des Eisen(II)-farbkomplexes mit *4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin (Bathophenanthrolin, BP)*, der sich bei p_H 4 mit Isoamylalkohol quantitativ extrahieren läßt. Kupfer stört nicht. — *Ausführung.* In einem 15 mm-Reagensglas versetzt man 1 ml Serum mit 1 ml 2 n Salzsäure, rührt, läßt 10 min stehen, fügt 1 ml 20%ige Trichloressigsäure hinzu, rührt, läßt wieder 10 min stehen und zentrifugiert nach Bedecken nit Polyäthylenkappen 30 min bei 3000 U/min. Zum Überstand gibt man 3 ml 10%ige Natriumacetatlösung 2 ml 10%ige Hydroxylammoniumchloridlösung, rührt, fügt 1 ml 0,001 m BP-Lösung (0,0332 g in 50 ml Äthanol lösen und mit 50 ml Wasser verdünnen) hinzu, rührt gut und läßt unter gelegentlichem Rühren 5 min stehen. Nach Zugabe von 5 ml Isoamylalkohol bedeckt man mit Polyäthylenkappen, schüttelt 2 min kräftig, zentrifugiert 5 min, mißt die Extinktion in der organischen Phase gegen einen Reagensblindwert bei 534 mμ und vergleicht mit einer Standardkurve. Die Prozentangaben sind in Gew.-Vol. Sämtliche Reagentien müssen natürlich eisenfrei sein.

[1] J. Lab. clin. Med. **52**, 912—914 (1958). Brooklyn Hosp., N.Y. (USA).
E. Müller, Würzburg

Über die optimalen Bedingungen zur Äthanolbestimmung in Körperflüssigkeiten mit der Dichromatmethode berichtet L. Wilkinson[1]. Auf Grund eingehender Untersuchungen über die zahlreichen vorgeschlagenen Verfahren kommt Verf. zu dem Ergebnis, daß man die besten Resultate mit den Conway-Diffusionszellen erhält. Wenn das Zentralgefäß mit 0,05 n Kaliumdichromat in 10 n Schwefelsäure gefüllt ist und die zu untersuchende Probe im Außenraum mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung oder festem Kaliumcarbonat versetzt ist, ist die Diffusion bei Raumtemperatur nach 2 Std beendet. Unter diesen Bedingungen stören auch andere, möglicherweise vorhandene flüchtige Stoffe (Aceton, Chloroform, Äthylchlorid, Diäthyläther, Methylamin, Formaldehyd) nicht. Die Methode ist einfach und für Routineuntersuchungen geeignet.

[1] Analyst **83**, 390—396 (1958). Dominion Lab., Christchurch (Neuseeland).
E. Müller, Würzburg

Eine vergleichende Untersuchung über verschiedene Methoden zum Nachweis von Ketonkörpern (Aceton und Acetessigsäure) in Urin- und Serumproben haben H. M. Free, R. R. Smeby, M. H. Cook und A. H. Free[1] angestellt. Verff. beschreiben zusätzlich zwei Verfahren, die unter den Handelsnamen „Acetest" und „Ketostix" registriert worden sind und die auf der Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium beruhen. Beim „Acetest" sind die Reagentien (Nitroprussidnatrium, Dinatriumhydrogenphosphat und Aminoessigsäure) in einer Tablette enthalten, die auf einer weißen Unterlage (Schreibmaschinenpapier) mit 1 Tr. der zu untersuchenden Probe (Urin, Serum oder Plasma) befeuchtet wird. Je nach der in der Probe enthaltenen Ketonkonzentration entsteht auf der Tablettenoberfläche eine mehr oder weniger intensive rote Farbverbindung, die zur halbquantitativen Auswertung nach 30 sec (Urin) bzw. 2 min (Serum, Plasma) mit einer Farbskala verglichen wird. Bei der Untersuchung von Vollblut muß der Test etwas modifiziert werden. Man läßt das Blut auf der Tablette gerinnen, entfernt nach etwa 10 min die Blutkruste und vergleicht nun die Tablettenoberfläche mit der Farbkarte. Nach dem beschriebenen Verfahren lassen sich noch 5 mg Acetacetat oder 20 mg Aceton (Urin), 10 mg Acetacetat (Serum, Plasma) bzw. 25 mg Acetacetat (Vollblut) in jeweils 100 ml der zu untersuchenden Probe mit Sicherheit nachweisen. — Beim „Ketostix" wird ein Streifen aus schwerem Spezialpapier, der am unteren Ende mit dem Reagensgemisch getränkt ist, kurz in die Urin-, Serum- oder Plasmaprobe eingetaucht. Der Farbvergleich wird nach 1 min (bei Serum- und Plasmaproben nach 3 min) durchgeführt. Aceton gibt bei dem Streifentest keine Reaktion. Beide Verfahren, der Tabletten- und der Streifentest liefern (bei gleicher Empfindlichkeit) gut übereinstimmende Ergebnisse (es sind allein fast 10000 Urinuntersuchungen durchgeführt worden), die wesentlich genauer sind als Vergleichswerte, die nach bereits früher beschriebenen Untersuchungsmethoden (dem Rotheratest[2,3] und dem Test mit Eisen(III)-chlorid[4]) erhalten werden.

[1] Clin. Chemistry **4**, 323—330 (1958). Miles-Ames Res. Lab., Elkhart, Ind. (USA). — [2] Todd, J. C., A. H. Sanford u. B. B. Wells: Clinical Diagnosis by Laboratory Methods (12. Aufl.), Philadelphia, Saunders, 1953, S. 93. — [3] Sansum, W. D., A. E. Koehler u. R. Bowden: A Manual for Diabetic Patients, New York, Macmillan, 1939, S. 116. — [4] Ham, T. H.: A Syllabus of Laboratory Examinations in Clinical Diagnosis, Cambridge, Mass., Harvard, 1952, S. 259. K. Machner

Die bekannte Reaktion von Methylketonen mit Nitroprussidnatrium, die hauptsächlich medizinisch zum *Nachweis von Aceton in Harn, Rückenmarksflüssigkeit und Blutserum* dient, wird von T. W. Stanley[1] so durchgeführt, daß sie spezifischer für Methylketone wird und auch auf wasserunlösliche Substanzen ausgedehnt werden kann. Bei den anschließend aufgeführten, näher untersuchten Verbindungen

ist in Klammer die Farbe, die Wellenlänge in Millimikron und die kleinste noch nachweisbare Menge in Mikrogramm angegeben: *Aceton* (violett; 560; 1), *2-Butanon* (purpur; 656; 5), *4-Hydroxybutanon* (purpur; 580; 10), *2-Pentanon* (purpur; 565; 5), *5-Hexen-2-on* (purpur; 575; 5), *2-Heptanon* (purpur; *570*; 10), *2-Octanon* (purpur; 575; 5), *2-Nonanon* (purpur; 575; 5), *2-Undecanon* (purpur; 580; 5), *2-Tridecanon* (purpur; 580; 10), *2-Hexadecanon* (purpur; 580; 10), *2-Nonadecanon* (purpur; 570; 5), *Acetophenon* (blau; 635; 1), *4(p-Methoxyphenyl)-3-buten-2-on* (blau; 640; 5), *α-Acetonaphthon* (blau; 635; 5), *β-Acetonaphton* (blau; 635; 5), *Phenylaceton* (grün 25), *2-Acetyldibenzothiophen* (blau; 10) und *Nitromethan* (blau; 100). *Aliphatische Mercaptane* und *Thiophenole* geben dunkelrote Lösungen. — *Ausführung.* Zur Darstellung des Reagenses mischt man 3 Teile Nitroprussidnatrium mit 50 Teilen Ammoniumacetat und 50 Teilen wasserfreier Soda. 50 mg dieses Pulvers, das möglichst nicht älter als 24 Std sein soll, überschichtet man mit 0,1 ml einer Lösung der Probe in acetonfreiem Methanol und läßt 10—30 min stehen, damit sich die Farbe entwickelt.

[1] Chemist-Analyst **47**, 91 (1958). Robert A. Taft Sanitary Engng. Center, Cincinnati, Ohio (USA). G. Denk

Über die Bestimmung von Aceton, Acetessigsäure und β-Hydroxybuttersäure in biologischen Flüssigkeiten mit Hilfe der *Salicylaldehyd-Farbreaktion* in Verbindung mit einem neuen Destillationsverfahren berichtet W. L. Bloom[1]. Mit dieser Methode, die empfindlich und auch schnell durchführbar sein soll, können Acetonmengen von 1—8 μg noch genau erfaßt werden. — *Arbeitsweise.* Das nach M. Somogyi[2] bereitete proteinfreie Filtrat wird so verdünnt, daß in 1 ml 1—8 μg Aceton enthalten sind. Für die Destillation empfiehlt der Verf. ein Thunberg-Rohr mit Normschliff und Schliffaufsatz mit retortenähnlichem Ansatz. Die Schliffteile, die je mit einem, einander sich deckenden Loch versehen sein müssen, fettet man vor der Destillation mit nur wenig Siliconfett. Während man den Aufsatz des Thunberg-Rohres mit 0,5 ml einer 1%igen Lösung von Salicylaldehyd in 3 n Kalilauge beschickt, gibt man in das Rohr 1 ml der zu untersuchenden Probe und 1 ml 4 n Schwefelsäure. Danach verschließt man das Rohr mit dem Aufsatz, ohne die darin enthaltene Flüssigkeit in das Rohr zu verschütten. Zur Bestimmung von *Aceton und Acetessigsäure* wird das Rohr in einem siedenden Wasserbad 90 min erhitzt, wobei der Aufsatz in fließendem Wasser gekühlt wird. Den Rohrinhalt schüttele man dabei etwa alle 15 min vorsichtig, ohne etwas von dem im Aufsatz enthaltenen Farbreagens in das Rohr zu vergießen. Bei der Bestimmung der *Gesamtketone* wird nach 15 min das Rohr dem Wasserbad entnommen und 5 min stehen gelassen. Durch die in Deckung gebrachten Öffnungen im Schliffaufsatz gibt man rasch mit Hilfe einer Spritze (Tuberkulinspritze) 1 ml 0,3%ige wäßrige Kaliumdichromatlösung, verschließt die Löcher durch Drehen des Aufsatzes und erhitzt das Rohr 90 min im siedenden Wasserbad, wobei es alle 15 min leicht geschüttelt wird. Danach entnimmt man das Rohr dem Wasserbad und entfernt den Aufsatz sofort, in den man nun 1 ml gesättigte Kalilauge pipettiert; zur Farbentwicklung läßt man die Mischung 30 min stehen. Nachdem man den Rohrinhalt mit 1 ml dest. Wasser versetzt hat, werden die Lösungen gründlich gemischt und in einem Spektrophotometer bei 470 mμ gemessen.

[1] J. Lab. clin. Med. **51**, 824—828 (1958). Piedmont Hospital, Atlanta, Ga. (USA). — [2] J. biol. Chemistry **160**, 69 (1945). B. Schühlein

Zur Bestimmung von Parathion und p-Nitrophenol in biologischem Material empfiehlt A. T. H. van der Meulen[1] Abänderungen bereits früher angegebener Verfahren[2,3]. — *Arbeitsweise. Bestimmung von Parathion in Serum und Vollblut.* Die Probe (5 ml) wird mit 20 ml Petroläther 1 Std lang kräftig geschüttelt (Schüttel-

maschine). Aus einem aliquoten Teil der organischen Schicht wird das Lösungsmittel (zum Schluß bei Raumtemperatur im Luftstrom) verdampft. Man löst den Eindampfrückstand in 20 ml 50%igem Äthanol, versetzt zur Reduktion des Parathions mit 2,5 ml 4 n Salzsäure und 200 mg Zinkstaub, erhitzt das Reaktionsgemisch 5 min unter Rückfluß, kühlt ab, filtriert und wäscht sorgfältig mit dest. Wasser. Das Filtrat (etwa 40 ml) wird zunächst mit 1 ml 0,25%iger Natriumnitritlösung, nach 10 min mit 1 ml 2,5%iger Ammoniumsulfaminatlösung und nach weiteren 10 min mit 2 ml frisch bereiteter 1%iger N-(1-Naphthyl)-äthylendiaminhydrochloridlösung versetzt (nach jeder Reagenszugabe wird gut gemischt) und im 50 ml-Meßkolben mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Man mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung nach 10—30 min bei 560 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer mit reinem Parathion aufgestellten Eichkurve wird ausgewertet. Es werden etwa 80—100% der eingesetzten Parathionmenge wiedergefunden. Bei Gegenwart von Sulfonamiden und Chloromycetin in der Probe muß das Parathion mit Hilfe der Wasserdampfdestillation (s. weiter unten) abgetrennt werden. — *Parathion im Mageninhalt.* Ein Teil der Probe wird in einem 250 ml-Kjeldahl-Kolben mit Natriumchlorid versetzt (der NaCl-Gehalt soll etwa 25% betragen), mit Wasser auf etwa 25 ml verdünnt und mit Natriumhydrogencarbonat oder Ammoniak und Weinsäure auf p_H 5—6 eingestellt. Man unterwirft das Gemisch der Wasserdampfdestillation, bis genau 200 ml Destillat erhalten werden (dabei ist darauf zu achten, daß das Volumen im Kjeldahl-Kolben konstant bleibt). Eine zweite und gegebenenfalls auch eine dritte Fraktion (wenn der Parathiongehalt der 2. Fraktion ungewöhnlich hoch ist) von jeweils 50 ml werden anschließend abdestilliert und getrennt aufgefangen. Man überführt aliquote Teile (150 bzw. je 40 ml) der einzelnen Destillate in einen 300 bzw. 150 ml-Scheidetrichter, schüttelt zur Extraktion des Parathions erst mit 100 bzw. 40 ml, danach 2mal mit je 50 bzw. 20 ml Petroläther und füllt die vereinigten Extrakte im 200 bzw. 100 ml-Meßkolben mit Petroläther zur Marke auf. Jeweils 50 ml der erhaltenen Parathionlösung werden wie oben behandelt. Blindwertbestimmungen sind in der Lösung entsprechend durchzuführen. Novalgin und Butazolidin stören die Parathionbestimmung. — *p-Nitrophenol im Urin.* In einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit eingeschliffenem Stopfen werden 10 ml der Urinprobe mit 2 ml 38%iger Salzsäure bei dicht verschlossenem Kolben 1 Std im kochenden Wasserbad erhitzt. Man läßt abkühlen und schüttelt zur Extraktion des p-Nitrophenols 2 ml jeweils 10 min mit 20 ml eines Gemisches aus Petroläther, Äther und Isoamylalkohol (80:20:1). Die vereinigten Extrakte werden mit 3 ml 1 n Salzsäure gewaschen und anschließend jeweils 1 min erst mit 3 ml, dann mit 2 ml 2 n Ammoniak ausgeschüttelt. Ein aliquoter Teil (4 ml) der erhaltenen ammoniakalischen Auszüge wird in einem 10 ml-Scheidetrichter mit 250 mg Zinkstaub und 0,5 ml 1%iger o-Kresollösung versetzt und 5 min kräftig geschüttelt (Schüttelmaschine). Man zentrifugiert, entnimmt die überstehende klare Flüssigkeit, wartet noch 90 min (bis zur vollen Farbentwicklung) und mißt dann die Extinktion der erhaltenen Farblösung bei 615 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Es werden 80—90% der eingesetzten p-Nitrophenolmenge wiedergefunden.

[1] Chem. Weekbl. **1958**, 380—384 [Holländisch]. Rijksinst. voor de Volksgezondheid te Utrecht (Niederlande). — [2] Averell, P. R., u. M. V. Norris: Analyt. Chemistry **20**, 753 (1948); vgl. diese Z. **133**, 237, 238 (1951). — [3] Eicken, S. von: Angew. Chem. **66**, 551 (1954). K. Machner

Die Weltmann-Reaktion und die papierelektrophoretische Analyse der Serumglobuline. T. D. Ullmann, J. Kleeberg und E. Heimann-Hollaender[1] haben

die Ergebnisse der papierelektrophoretischen Analyse von 82 Seren auf Whatman Nr. 1-Papierstreifen in 0,01 m Veronalpufferlösung (p_H 8,6) bei 0,3 mA über 14 Std, Färben mit Amidoschwarz 10 B und Planimetrieren des Densitogramms, mit dem Befund nach der Weltmann-Reaktion[2] an den gleichen Seren verglichen und festgestellt, daß eine Verschiebung der Koagulationsbande „nach links" stets mit einem Anstieg des absoluten und relativen Gehaltes an α- und β-Globulin, die Verschiebung „nach rechts" einem gleichen Anstieg des γ-Globulingehaltes entspricht. Auch durch γ-Globulinzusätze zu an γ-Globulin freiem Serum in vitro wird dieser Zusammenhang bestätigt gefunden.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 531—534 (1958). Hebrew Univ., Jerusalem (Israel). — [2] Weltmann, O.: Med. Klinik **26**, 240 (1930). K. Cruse

Die colorimetrische Bestimmung von Tartronsäure (TS) in Gewebe führt man nach L. G. Wesson[1] nach folgendem *Verfahren* durch: Man extrahiert von dem gut zerkleinerten Gewebe je nach dessen in einer Voruntersuchung ermitteltem ungefährem Gehalt an TS 1—10 g mit Aceton, entfernt dieses aus dem Material durch Vakuumtrocknung, befeuchtet den Rückstand mit Wasser, läßt die Anreibung gefrieren und homogenisiert den wieder aufgetauten Gewebebrei unter Eiskühlung. Dann dialysiert man 3 Tage lang mit 1 l Eiswasser, anschließend nochmals 2 Tage lang mit einem weiteren Liter Wasser. Inzwischen dampft man die vereinigten, filtrierten Acetonextrakte im Vakuum bei Raumtemperatur ab und verseift den Rückstand mit einer dünnen Anschlämmung von je 0,15 g Calciumhydroxyd auf je 1 g Rückstand, indem man 15 min lang mit dem Kalkbrei auf dem Wasserbad erwärmt. Man zentrifugiert, wäscht den Rückstand aus, gibt die blankfiltrierte überstehende Flüssigkeit zu den vereinigten Dialysaten und dampft die gesamte Flüssigkeit nach Einstellen auf p_H 8 mittels Kaliumcarbonat zur Trockne ein. Nun nimmt man den Eindampfrückstand in Essigsäure von p_H 4,5 auf, filtriert, stellt das Filtrat mit Natronlauge auf p_H 5,5 ein und fügt tropfenweise gesätt. Bleiacetatlösung zu, solange noch eine Fällung auftritt. Nach dem Zentrifugieren der Bleifällung mißt man das Volumen der überstehenden Flüssigkeit, versetzt sie mit 1 ml 3 n Schwefelsäure, rührt 30 min lang, zentrifugiert wieder, stellt mit Natronlauge auf p_H 5 ein, entfernt in der überstehenden Flüssigkeit die Bleireste durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtriert, verdrängt den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Einblasen von Luft, macht lackmusalkalisch und füllt mit Wasser auf 5 oder 10 ml auf. Nach erneutem Filtrieren pipettiert man einen aliquoten Teil (0,1, 0,2 oder 0,3 ml) der Lösung in ein Glasröhrchen und evakuiert im siedenden Wasserbad zur Trockne. Ebenso verfährt man mit Standardlösungen von 5—20 mg TS in einer Mischung von 1 ml 3 n Natronlauge und 49 ml Wasser. Nun versetzt man die Trockenrückstände in den Gläsern mit je 1 ml 3 n Schwefelsäure, erhitzt nach Durchblasen von filtrierter Luft 15—16 Std lang auf 100° C und kühlt. Der Inhalt der Gläser wird mit 1 ml 1,5 m Kaliumcarbonatlösung und mit dest. Wasser in Hartglasröhren übergeführt und im Vakuum zur Trockne eingedampft. In zwei weitere Gläser füllt man die gleichen Mengen Testlösung und Standardlösnug, evakuiert sie ebenfalls zur Trockne und versetzt schließlich jedes der vier Gläser mit je 5 ml Eegriwe-Reagens (siehe unten), erhitzt 30 min lang im siedenden Wasserbad, kühlt, füllt jedes Glas mit konz. Schwefelsäure auf 10 ml auf und bestimmt die Lichtabsorptionen zwischen 500 und 560 mμ (Diagramme und Tabellen im Original). — *Eegriwe-Reagens.* Man löst 20 mg 2,7-Dihydroxynaphthalin in 100 ml konz. Schwefelsäure und verwendet das Reagens nach Verschwinden der beim Lösen auftretenden grünlichgelben Färbung.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1080—1083 (1958). Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA). K. Söllner

Eine Methode zur Hexosebestimmung in Serumproteinen mit Orcin teilen M. Schönenberger, H. Kellner, H. Südhof und H. Haupt[1] mit. Es handelt sich dabei um eine Modifikation der ursprünglich von J. Tillmans und K. Philippi[2] angegebenen Methode. Nach eingehender Untersuchung der optimalen Bedingungen entwickeln Verff. ein Verfahren, bei dem der Leerwert vernachlässigt werden kann. Unter der Annahme, daß Galaktose und Mannose im Verhältnis 1 : 1 vorliegen, beträgt die Fehlerbreite $\pm 2{,}5\%$. — *Ausführung.* Man fällt die Seren mit absol. Äthanol, wäscht einmal und löst den Eiweißniederschlag notfalls unter Zugabe einiger Tropfen 0,1 n Natronlauge in Wasser. 1 ml der Untersuchungslösung versetzt man mit 1 ml Wasser, 2 ml Orcinreagens (2 g Orcin in 100 ml 20 vol-%iger Schwefelsäure lösen) und 15 ml 60 vol-%iger Schwefelsäure. Den Ansatz beläßt man dicht verschlossen 30 min im Wasserbad bei 80° C. Bei 425 mμ mißt man die Extinktion und entnimmt die Werte einer mit äquimolaren Mengen von Galaktose und Mannose hergestellten Eichkurve.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **309**, 145—157 (1957). Behring-Werke, Marburg-Lahn und Univ. Göttingen. — [2] Biochem. Z. **215**, 36 (1929); vgl. diese Z. **84**, 472 (1931). E. Müller, Würzburg

Über die spektrophotometrische Bestimmung und die Verteilung von Chlorchinon im menschlichen Gewebe berichten R. W. Prouty und K. Kuroda[1]. Es wird festgestellt (10 Fälle), daß der Chlorchinonspiegel in der Leber am höchsten ist und in der Reihenfolge Milz, Herz, Niere und Gehirn niedriger wird. — *Ausführung.* 50 g Gewebe werden mit 100 ml 0,1 n Salzsäure homogenisiert und dem Homogenisat vorsichtig 30 ml 40%ige Trichloressigsäure und — nach gutem Vermischen — 20 ml konz. Salzsäure zugesetzt. Nach längerem Stehen (über Nacht) wird das Gemisch im Autoklaven 30 min mit einem Druck von 1,05 at behandelt, wobei an Protein oder Nucleinsäuren gebundenes Chlorchinon frei wird. Man schüttelt das Hydrolysat mit 100 ml Chloroform und zentrifugiert. Chloroformschicht und feste Substanz werden verworfen, die wäßrige Schicht wird mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und zweimal mit je 100 ml Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformextrakte werden mit 50 ml 0,1 n Natronlauge gewaschen und dann mit 25 ml 1 n Salzsäure geschüttelt. Dieser saure Extrakt zeigt das Absorptionsspektrum des Chlorchinons (Maxima bei 257, 330 und 342 mμ), die Messung erfolgt bei 342 mμ.

[1] J. Lab. clin. Med. **52**, 477—480 (1958). U.S. Army Med. Center, Japan.
Ursula Baumann

Über die Titration von Heparin berichtet M. Herbain[1]. Die sehr umfangreichen Vorschriften, die in allen Einzelheiten genau eingehalten werden müssen, sind eine Modifikation der Methodik von M. Burstein und A. Guinand[2]. Das Verfahren beruht auf der spektrophotometrischen Messung der Trübung (Opakwerden) eines Plasmagerinnungsansatzes und Bestimmung der Gerinnungsverzögerung durch Heparin. Mit standardisiertem Heparin werden Eichkurven aufgestellt. Es soll immer nur Plasma und Thrombin vom gleichen Tier benutzt werden. Die Methode ist speziell auf das Photometer von Meunier (AOIP Typ G 206 B) eingestellt. Für den Gerinnungsvorgang wird ein Spezialgefäß angegeben. Die sehr ins Einzelne gehenden Vorschriften mögen im Original eingesehen werden. Unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur (56 Zitate) werden die verschiedenen anderen Methoden, auch die, die auf einem anderen Prinzip beruhen (Affinität von Heparin für Toluidinblau oder Protamin), kritisch besprochen.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **40**, 1221—1236 (1958). Serv. Rech. Roussel-Uclaf Romainville/Seine (Frankreich). — [2] J. de Physiol. **47**, 419 (1955).
E. Müller, Würzburg

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Porphyrine im Urin, bei der diese zunächst verestert, dann an Hyflo-Supercel chromatographisch getrennt und schließlich colorimetrisch erfaßt werden, beschreiben T. C. Chu und E. Ju-Hwa Chu[1]. Die mit reinen Substanzen ermittelten Extinktionen bei verschiedenen Konzentrationen (*Koproporphyrin I-methylester* zwischen 0,6—110 μg/ml Eluat *Uroporphyrin I-methylester* zwischen 0,7—530 μg) sind angegeben. In Fällen von Porphyrinurie verschiedener Ursache zeigt das Chromatogramm eine vermehrte Ausscheidung von Kopro- und Uroporphyrinen an. Die Methode ist also auch in der Diagnostik anwendbar, insbesondere bei nicht eindeutigen Symptomen. — *Ausführung.* Die Trennung der Porphyrine erfolgt, indem eine 24 Std-Probe von normalem (oder 100 ml pathologischer Urin) mit 10%iger Salzsäure auf p_H 3,5 angesäuert und dann erst mit 2—3 g, danach zweimal mit je 1—2 g Talkum geschüttelt wird. Die Talkumportionen werden auf einem Filter gesammelt, mit Wasser nachgewaschen und getrocknet. Man verestert die adsorbierten Porphyrine, indem man 10 ml Methanol-Schwefelsäure (20 : 1) über Nacht einwirken läßt, filtriert das Talkum auf einer Glasfritte ab, wäscht mit Methanol-Schwefelsäure nach, bis die Waschflüssigkeit keine rote Fluorescenz mehr zeigt, verdünnt die vereinigten Filtrate mit 2 Vol. Wasser und neutralisiert mit gesätt. Natriumacetatlösung gegen Kongorot. Diese Lösung wird mehrfach mit kleinen Mengen Essigsäureäthylester ausgezogen, die Esterschicht mit Wasser ausgewaschen, im Vakuumexsiccator eingedampft und der Rückstand in 1 ml Chloroform aufgenommen. Man mischt die Chloroformlösung mit 0,2—0,3 g Hyflo-Supercel, trocknet an der Luft, bringt das Gemisch auf eine Hyflo-Säule (1,8 cm ∅, 14 cm lang)[2], schließt mit einer Schicht reinem Adsorbens ab und entwickelt mit Chloroform-Petroläther (1 : 2), bis das Eluat das Ende der Säule erreicht hat. Dann werden die Zonen sofort unter UV-Licht vorsichtig mit dem Spatel getrennt. Jedes Segment wird an der Luft getrocknet, mit Chloroform eluiert und in dieser Lösung der Porphyringehalt bei 500 mμ colorimetrisch bestimmt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1678—1680 (1958). Immaculate Heart Coll., Los Angeles, Calif. (USA). — [2] Chu, T. C., u. E. J.-H. Chu: J. biol. Chemistry **227**, 506 (1957); vgl. diese Z. **165**, 399 (1959). Ursula Baumann

Die spektrophotometrische Bestimmung von Bilirubin im Serum Neugeborener unter Verwendung einer Mikrocapillare beschreiben D. White, G. A. Haidar und J. G. Reinhold[1]. Die Methode hat den Vorteil, daß man mit sehr geringen Blutmengen (20—50 μl) auskommt und dieses mittels einer Mikrocapillare aus einem Hautschnitt entnehmen kann. Die Störung durch Hämoglobin wird eliminiert, indem die Absorption bei 575 mμ von der des Bilirubins bei 455 mμ abgezogen wird. Ein Vergleich mit der Diazomethode nach H. Ducci und C. J. Watson[2] zeigt deren Anwendbarkeit bei geringer Hämolyse, während sie bei steigenden Hämoglobinkonzentrationen versagt. — *Ausführung.* Das Blut wird aus der Ferse entnommen und in Capillaren mit konstantem Durchmesser (1,20—1,21 mm $\pm$ 0,01 mm) aufgefangen. Die Steighöhe soll 5—6 cm betragen. Die Capillaren werden abgeschmolzen, das Blut nach dem Gerinnen 1 min bei 10000 U/min zentrifugiert und der Blutkuchen mit einer Ampullenfeile abgeschnitten. Die Länge der Serumsäule wird ausgemessen und das Serum dann mit Hilfe eines kleinen Gummiballs in eine Küvette, die 1 ml Phosphatpuffer von p_H 7,4 enthält (7,65 g Dinatriumhydrogenphosphat · 7 H_2O und 1,74 g Kaliumdihydrogenphosphat in 1 l Wasser gelöst), entleert. Die Messung erfolgt bei 455 und 575 mμ.

[1] Clin. Chemistry **4**, 211—222 (1958). William Pepper Labor., Univ. Philadelphia, Pa. (USA). — [2] J. Lab. clin. Med. **30**, 293 (1945). Ursula Baumann

Über die Trennung von Nucleotiden durch kontinuierliche Ionophorese berichtet R. Bergkvist[1]. Er arbeitet mit dem Elphor-Va-Gerät auf Whatman-Papier Nr. 1 (47×47 cm, dreimal mit 1 n Salzsäure, dann mit Wasser bis zum p_H-Wert 7 gewaschen) mit Acetatpufferlösung (p_H 4,15, Ionenstärke 0,033) und bei einer Aufgabe von 0,03—0,50 µMol/Std. Elektrolysiert wird mit 320 V (17 mA) über 20 Std. Gemische von Di- und Triphosphopyridinnucleotid mit den Adenosinphosphaten, Gemische von den Guanosinphosphaten, von den Cytidinphosphaten, auch von den Uridinphosphaten werden eindeutig getrennt. Uridindiphosphatglucose und das entsprechende Acetylglykosamin wandern allerdings gemeinsam. Die quantitative Analyse von Purin- und Pyrimidin-Nucleotiden gelingt, wenn eine Vortrennung mittels Papierchromatographie[2] mit dem Gemisch aus gesätt. Ammoniumsulfatlösung mit Wasser und Isopropylalkohol im Verhältnis 79 : 19 : 2 erfolgt, nach der sich die obigen Gruppen trennen lassen, und wenn dann eluiert und durch Adsorption an Norit konzentriert und in Äthylalkohol-Ammoniak aufgenommen wird. Die qualitative Analyse erfolgt durch Kontaktkopie bei 254 mµ, die quantitative photometrisch bei 250, 260 und 270 mµ. Uridinmonophosphat und Cytidindiphosphat müssen mit Pufferlösung vom p_H-Wert 5,0 getrennt werden. Bei direkter Trennung werden Ausbeuten von 95—100%, bei vorgeschalteter Papierchromatographie von 85—95% nachgewiesen.

[1] Acta chem. scand. **12**, 555—560 (1958). Univ. Lund (Schweden). — [2] Bergkvist, R.: Acta chem. scand. **11**, 1465 (1957). K. Cruse

Eine Methode zur Bestimmung der Acylase I geben M. A. Mitz und R. J. Schlueter[1] an. Sie beruht auf der direkten spektrophotometrischen Messung der Peptidbindung. Im Bereich von 200—240 mµ sind die Absorptionskoeffizienten von N-Acylaminosäuren, Aminosäureamiden und Peptiden größer als die ihrer Spaltprodukte, und die Extinktion ist proportional der Zahl der Amidbindungen. Die Extinktionsdifferenz aus der Messung vor und nach der Hydrolyse ist ein Maß für die in Frage kommende Fermentaktivität. Hier wird Acetyl-L-Methionin durch Nieren-Acylase I zu L-Methionin hydrolysiert. — *Ausführung.* 3 ml 0,025 m L-Methioninlösung in 0,1 m Phosphatpufferlösung (p_H 7) gibt man in eine 1 cm-Küvette als Vergleichslösung und 3 ml einer ebensolchen Lösung von Acetyl-L-methionin in die Meßküvette. (Beide Lösungen sind bei 37° C mehrere Stunden haltbar. Sie werden in kleinen Portionen in gefrorenem Zustand aufbewahrt.) Beim Messen muß die Temperatur konstant auf 25° C gehalten werden. Bei 238 mµ und einer Spaltbreite von $\leqq$ 0,3 mm (Photomultiplierstellung 4) stellt man gegen die Vergleichslösung ein. Nach Zusatz von 0,01 ml Acylase I-Lösung verrührt man einige Sekunden und mißt die Extinktion laufend alle 30 sec, bis man gleichförmige Extinktionszunahmen zwischen 90 und 60% der Gesamt-Anfangsextinktion ohne Zusatz von Acylase beobachtet. — *Berechnung.* Spezifische Acylase-Aktivität (A), ausgedrückt als µMol Substrat, das je Stunde und Milligramm Fermenteiweiß hydrolysiert wird: $A = (\Delta D \cdot 60 \cdot 1000)/(E_m \cdot \text{mg Eiweiß/ml})$. Darin ist ΔD die Änderung der Extinktion je Minute und E_m der molare Extinktionskoeffizient der Amidbindung von Acetyl-L-methionin (24 bei 238 mµ und 25° C). Die Fermenteiweißkonzentration (mg/ml) wird durch Messen der Extinktion bei 280 mµ ermittelt. Sinngemäß läßt sich die Methode wahrscheinlich auf andere, entsprechende Hydrolysen übertragen.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **27**, 168—172 (1958). Armour & Co., Chicago, Ill. (USA). E. Müller, Würzburg